



# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

**PCT**

## NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C.20231  
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

en sa qualité d'office élu

<b>Date d'expédition</b> (jour/mois/année) 01 décembre 1999 (01.12.99)	
<b>Demande internationale no</b> PCT/IB99/00941	<b>Référence du dossier du déposant ou du mandataire</b> D1 PAT 478 WO
<b>Date du dépôt international</b> (jour/mois/année) 06 avril 1999 (06.04.99)	<b>Date de priorité</b> (jour/mois/année) 09 avril 1998 (09.04.98)
<b>Déposant</b> GANE, Patrick, A.. C. etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

04 novembre 1999 (04.11.99)

☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

<b>Bureau international de l'OMPI</b> 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	<b>Fonctionnaire autorisé</b> Lazar Joseph Panakal
no de télécopieur: (41-22) 740.14.35	no de téléphone: (41-22) 338.83.38



## PCT

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire <b>D1 PAT 478 WO</b>	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° <b>PCT/IB 99/ 00941</b>	Date du dépôt international(jour/mois/année) <b>06/04/1999</b>	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) <b>09/04/1998</b>
Déposant  <b>PLUESS-STAUFER AG et al.</b>		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 03 feuilles.



Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.



la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

- b. En ce qui concerne **les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :



contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.



déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.



La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.



La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,



le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.



Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,



le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant



le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure **des dessins** à publier avec l'abrégé est la Figure n°



suggérée par le déposant.



parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.



parce que cette figure caractérise mieux l'invention.



Aucune des figures n'est à publier.



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/IB 99/00941

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 6    C09D17/00    C09C1/00    D21H19/38    D21H19/58		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6    C09D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 43 12 463 C (PLUSS STAUFFER AG) 28 juillet 1994 (1994-07-28)  revendications 1,13-25 page 3, ligne 5 - ligne 31 page 4, ligne 44 - ligne 68 page 8, ligne 35 - ligne 53 ---	1,2,5, 7-12,15, 29
X	EP 0 332 102 A (PLUSS STAUFFER AG) 13 septembre 1989 (1989-09-13)  revendications 1,20,21,23-29 page 6, ligne 8 - ligne 42 page 8, ligne 1 - ligne 33 ---  <div style="text-align: center;">-/--</div>	1,4,5, 7-12,15, 29
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span> </div>		
° Catégories spéciales de documents cités:		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">26 août 1999</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">06/09/1999</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Miller, A</div>



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/IB 99/00941

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 526 061 A (RUSKEALAN MARMORI OY) 4 novembre 1983 (1983-11-04) cité dans la demande revendications 1-3 ----	1
A	FR 2 413 448 A (HOECHST AG) 27 juillet 1979 (1979-07-27) revendications 1-12 ----	1
A	EP 0 507 362 A (LUZENAC TALC SA) 7 octobre 1992 (1992-10-07) revendications 1-20 -----	1





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/IB 99/00941

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4312463	C	28-07-1994	AT 160191 T DE 59404563 D EP 0625611 A NO 941338 A US 5605568 A	15-11-1997 18-12-1997 23-11-1994 17-10-1994 25-02-1997
EP 0332102	A	13-09-1989	AT 111142 T AU 615520 B AU 3102189 A DE 3907142 A DE 58908295 D ES 2063773 T FI 891051 A,B, JP 2006560 A JP 7091487 B US 5120365 A	15-09-1994 03-10-1991 07-09-1989 21-09-1989 13-10-1994 16-01-1995 08-09-1989 10-01-1990 04-10-1995 09-06-1992
FR 2526061	A	04-11-1983	FI 64674 B AT 379623 B AT 155183 A DE 3312778 A IT 1159571 B	31-08-1983 10-02-1986 15-06-1985 03-11-1983 04-03-1987
FR 2413448	A	27-07-1979	DE 2759203 A AU 519533 B AU 4285378 A BE 873274 A BR 7808555 A CA 1115873 A CH 638557 A DK 586578 A FI 784012 A,B, GB 2013700 A,B IN 150629 A IT 1102796 B JP 1448833 C JP 54097629 A JP 62056190 B NL 7812676 A,B, PT 68998 A SE 7813394 A US 4219365 A	12-07-1979 10-12-1981 05-07-1979 02-07-1979 28-08-1979 05-01-1982 30-09-1983 01-07-1979 01-07-1979 15-08-1979 20-11-1982 07-10-1985 11-07-1988 01-08-1979 24-11-1987 03-07-1979 01-01-1979 01-07-1979 26-08-1980
EP 0507362	A	07-10-1992	FR 2674515 A CA 2060998 A JP 6171923 A US 5401482 A US 5229094 A	02-10-1992 30-09-1992 21-06-1994 28-03-1995 20-07-1993



# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

### RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)



Référence du dossier du déposant ou du mandataire D1-PAT-478 WO	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/IB99/00941	Date du dépôt international (jour/mois/année) 06/04/1999	Date de priorité (jour/mois/année) 09/04/1998
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C09D17/00		
Déposant PLUESS-STAUFER AG et al.		

- Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
- Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
  - ☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

- Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 04/11/1999	Date d'achèvement du présent rapport 10.07.2000
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Sperry, P N° de téléphone +49 89 2399 8298 



**RAPPORT D'EXAMEN  
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/IB99/00941

**I. Base du rapport**

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.*) :

**Description, pages:**

1-67                      version initiale

**Revendications, N°:**

1-37                      version initiale

**Dessins, feuilles:**

1/5-5/5                      version initiale

2. Les modifications ont entraîné l'annulation :

☐ de la description.      pages :

☐ des revendications.    n°s :

☐ des dessins.              feuilles :

3. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

4. Observations complémentaires, le cas échéant :



**RAPPORT D'EXAMEN  
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/IB99/00941

---

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

**1. Déclaration**

Nouveauté	Oui : Revendications	3,4,6,14,16,17,20,23-28,31-37
	Non : Revendications	1,2,5,7-13,15,18,19,21,22,29,30
Activité inventive	Oui : Revendications	3,4,6,14,16,17,20,23-28,31-37
	Non : Revendications	
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications	1-37
	Non : Revendications	

**2. Citations et explications**

**voir feuille séparée**





**Concernant le point V**

**Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

Il est fait référence aux documents suivants:

D1: DE 43 12 463 C (PLUSS STAUFFER AG) 28 juillet 1994 (1994-07-28)

D2: EP-A-0 332 102 (PLUSS STAUFFER AG) 13 septembre 1989 (1989-09-13)

1. La revendication 1 se réfère à une composition composite de charges ou pigments caractérisée en ce que les charges ou pigments sont "co-structurés" ou "co-adsorbés", c.-à-d. les particules hydrophiles et les particules organophiles "présentent une cohésion structurelle apportée par la création d'une liaison ou d'une adhésion entre au moins deux particules à états de surface différente" (voir p. 3, l. 23-26).

Cette définition est interprétée dans le sens que l'interaction d'une (petite) partie des particules hydrophiles avec une (petite) partie des particules organophiles suffit à créer un état "co-structuré" ou "co-adsorbé".

L'agent liant peut être choisi parmi les (co)polymères acryliques acides ou (partiellement) neutralisés. La composition revendiquée contient 0,01 % à 10 % en poids sec de l'agent liant (voir les revendications 7, 8, 12).

D1 décrit une composition composite (aqueuse) de pigments minéraux contenant 24-64 % en poids de  $\text{CaCO}_3$ ,

5 -40 % en poids de talc,

0.05-1,4 % en poids d'un agent de broyage à base de (co)polymères acryliques (d'une viscosité spécifique préférentiellement entre 0,3 et 0,8), et

0.05-1,2 % en poids d'un agent dispersant [(co)polymère acrylique],

voir D1, revendications 1 et 13-22; p. 4, l. 44-65; exemple.

Les agents liants b) utilisés pour les suspensions de compositions composites des essais n° 43-46, qui sont employés à titre des essais n° 58-61 dans l'exemple 6, sont aussi des polymères acryliques (viscosité spécifique entre 0,95 et 5,00). Néanmoins, les essais n° 58-61 et l'essai de l'art antérieur n°56 (correspondant à l'essai n° 1)



montrent que les suspensions selon l'invention possèdent une teneur en  $\text{CaCO}_3$  plus homogène en différents points que celle contenant seulement des agents dispersants acryliques conventionnels. Il en est déduit que la structure des compositions composites selon l'invention se distingue de celle des compositions divulguées dans les passages de D1 cités dans le rapport de recherche internationale.

2. Or, D1 (ainsi que D2) divulgue une sauce de couchage papetière formée d'une composition composite mentionnée ci-dessus et de 5 parties en poids (pour 100 parties en poids de pigments minéraux) d'un agent liant acrylique,

voir D1, p. 6, exemple d'utilisation.

Dans cette sauce de couchage au moins une (petite) partie des pigments hydrophiles et organophiles de la composition composite se trouve probablement dans un état "co-structuré" ou "co-adsorbé".

Par conséquent, il est supposé qu'au moins l'objet des revendications 1, 2, 5, 7-13, 15, 18, 19, 21, 22, 29 et 30 n'est pas nouveau vis-à-vis D1 (ou D2) (Art. 33 (2) PCT).

3. Les documents cités dans le rapport de recherche internationale ne mentionnent pas explicitement une composition composite de particules "co-structurées" ou "co-adsorbées". Il en suit que l'invention, en tant qu'elle est nouvelle, semble être brevetable.



RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° d publication :

**2 413 448**

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 79 00007**

---

(54) Dispersions de pigments et leur utilisation pour pigmenter des milieux hydrophiles et hydrophobes.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). **C 09 B 67/00.**

(22) Date de dépôt ..... 2 janvier 1979, à 14 h 12 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 31 décembre 1977, n. P 27 59 203.6 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 30 du 27-7-1979.

---

(71) Déposant : Société dite : HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT. Société par actions, résidant en République Fédérale d'Allemagne.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Casanova et Akerman.

---

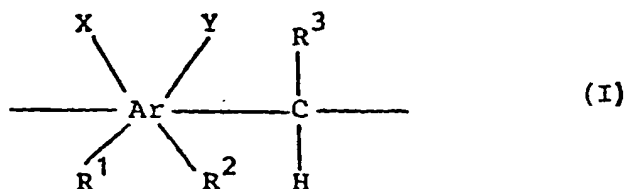
La présente invention concerne des dispersions de pigments et leur utilisation pour pigmenter des milieux hydrophiles et hydrophobes.

Afin de préparer des dispersions de pigments appropriées pour pigmenter des milieux hydrophiles et hydrophobes, on utilise un grand nombre de surfactifs non ioniques et anioniques et - dans une mesure plus limitée - des surfactifs cationiques. On connaît, par exemple, l'utilisation d'alkylsulfates et sulfonates, d'alkylbenzènesulfonates, d'alkylphénols éthoxylés, d'acides gras ainsi que d'alcools gras et d'amines grasses. Cependant, pour de nombreux pigments, les dispersions préparées avec ces surfactifs ne satisfont plus aux exigences d'aujourd'hui en ce qui concerne la stabilité à la floculation dans les peintures en dispersion contenant de l'éther de cellulose, la compatibilité avec des systèmes de revêtement hydrophobes, tels que des vernis de résines alkydes et des peintures pour façades, et la concentration de pigments élevée ainsi que le pouvoir tinctorial accompagné de bonnes propriétés rhéologiques.

La présente invention a pour objet des dispersions de pigments utiles pour pigmenter des milieux hydrophiles et hydrophobes qui se composent des produits suivants :

- a) pigments minéraux et/ou organiques,
- b) produits de condensation de composés hydroxylés aromatiques et d'alcanals, lesdits produits de condensation contenant des chaînes carbonées aliphatiques ayant plus de 5 atomes de carbone,
- c) surfactifs contenant des chaînes carbonées aliphatiques ayant plus de 5 atomes de carbone,
- d) eau et/ou composés miscibles à l'eau qui empêchent et/ou retardent la dessiccation de la dispersion ainsi que
- e) le cas échéant d'autres additifs habituels, tels que des agents de conservation et des substances anti-mousses.

Les dispersions de pigments contiennent de préférence des produits de condensation à base de composés hydroxylés aromatiques, qui s'appellent "phénols" comme abréviation dans les passages suivants, et à base d'alcanals avec des motifs récurrents de formule générale



dans laquelle

- 5     Ar       désigne un système cyclique aromatique mono- ou poly-cyclique, de préférence un noyau de benzène ou naphthalène,
- X       désigne un groupe OH pouvant être éthérifié ou estérifié,
- 10    Y       désigne un atome d'hydrogène ou un substituant quelconque qui n'empêche pas la réaction de condensation, par exemple,  $-\text{R}^4$ ,  $-\text{OR}^4$ , un atome d'halogène,  $-\text{COR}^4$ ,  $-\text{COOR}^4$ ,  $-\text{CONR}^4\text{R}^5$  ou  $-\text{NR}^4\text{COR}^5$ ,  $\text{R}^4$  et  $\text{R}^5$  représentant un atome d'hydrogène ou des radicaux alkyles
- 15           à chaînes courtes,
- $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  et  $\text{R}^3$  représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou des radicaux alkyles, alcényles ou alcapolyényles ayant jusqu'à 30 atomes de carbone, ces radicaux pouvant être interrompus le
- 20       cas échéant par  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NR}^4-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{CONR}^4-$  ou un groupe arylène et pouvant porter des atomes d'halogène, des groupes hydroxy ou carboxy, l'un au moins des radicaux  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  ou  $\text{R}^3$  contenant
- 25       cependant une chaîne carbonée aliphatique ayant plus de 5 atomes de carbone pour 2 motifs de structure répétés de formule (I).

On préfère particulièrement les produits de condensation qui dérivent d'alkylphénols comportant des radicaux alkyles ayant plus de 5 atomes de carbone et de formaldéhyde ainsi que ceux qui dérivent de phénols ou de naphols et d'alcanals

30       ayant plus de 5 atomes de carbone.

Par le terme "chaîne carbonée" on entend un arrangement non interrompu d'atomes de carbone avec des liaisons simples et doubles, cet arrangement pouvant également être cyclique et contenir des substituants, tels que des groupes hydroxy.

- 5 On peut préparer les produits que l'on peut obtenir par condensation, de préférence ceux à motifs récurrents de formule (I), de manière connue, par exemple par réaction de phénols avec des aldéhydes, ou des précurseurs d'aldéhydes, à une température allant de 20 à 180°C, de préférence de 50 à 10 150°C, en présence d'un catalyseur acide. On utilise les partenaires réactionnels, c'est-à-dire le phénol et l'aldéhyde dans un rapport molaire compris de préférence entre 1 : 1 et 2 : 1. Au bout d'un temps de réaction de 3 à 20 heures on élimine par distillation l'eau se formant lors de la réaction, d'abord 15 sous pression normale, puis sous vide. Les produits de condensation préférés possèdent un poids moléculaire moyen de 400 à 5000.

- Des phénols appropriés sont; par exemple, le phénol (non substitué), les crésols, les éthylphénols, les propylphénols, les butylphénols, les dialkylphénols et en particulier 20 les phénols comportant des radicaux alkyles à chaînes plus longues, tels que des octylphénols, des nonylphénols, des dodécylphénols et des dinonylphénols, le naphтол-1, le naphтол-2, des alkyl-naphтоls, des tétrahydronaphтоls, l'hydroxy-4 diphenyle, le dihydroxy-4,4'-diphenyle, l'hydroquinone, la résorcine, la 25 pyrocatechine, le bis-(hydroxy-4 phényl)méthane, le bis-(hydroxy-4 phényl)-2,2 propane, des chlorophénols, l'acétamido-4 phénol ou l'hydroxy-4 acétophénone.

- Pour les aldéhydes, on mentionnera les composés suivants : le formaldéhyde et les précurseurs du formaldéhyde, 30 tels que le paraformaldéhyde, le trioxanne et le tétraoxaméthylène, l'acétaldéhyde et le paralaldéhyde, le propionaldéhyde, le butyraldéhyde, le valéraldéhyde, l'oenanthaldéhyde et les aldéhydes linéaires et ramifiés à poids moléculaire plus élevé, tels que l'aldéhyde laurique, l'aldéhyde palmitique, l'aldéhyde 35 stéarique et les aldéhydes de la synthèse oxo. On peut utiliser les phénols ainsi que les aldéhydes tels quels ou en mélange.



Les groupes OH phénoliques des produits de condensation présentant des motifs répondant à la formule (I) peuvent être convertis complètement ou partiellement en les éthers ou esters correspondants. A ce but conviennent, par exemple, des halogénures d'alkyle, des sulfates d'alkyle et des oxydes d'alkylène et/ou des halogénures et anhydrides d'acides.

Les dispersions de pigments de l'invention peuvent contenir des pigments minéraux et/ou organiques. Comme pigments minéraux on mentionnera, par exemple, des pigments blancs et colorés, tels que les dioxydes de titane, les sulfures de zinc, les sulfures ou séléniures de cadmium, les oxydes de fer, les oxydes de chrome, les oxydes mixtes de cobalt et d'aluminium, les pigments de type chromates, le jaune de nickel ou de chrome-titane, ainsi que des pigments d'allongement et des noirs de fumée.

Comme pigments organiques appropriés on citera, par exemple, des pigments azoïques, des azaméthines, des azaporphines, des quinacridones, des flavanthrones, anthanthrones et pyranthrones, des dérivés de l'acide naphthalenetétracarboxylique ou de l'acide pérylènetétracarboxylique, du thioindigo, de la dioxazine et de la tétrachloroisoindolinone, des pigments laqués, tels que des laques de Mg, Ca, Ba, Al, Mn, Co et Ni de colorants contenant des groupes acides, ainsi que des mélanges correspondants de pigments.

Pour la préparation de la dispersion de pigments de l'invention on peut utiliser tous les surfactifs connus qui contiennent des chaînes carbonées aliphatiques ayant plus de 5 atomes de carbone. Conviennent particulièrement des surfactifs anioniques et non ioniques qui ont des radicaux hydrocarbonés à chaîne de longueur moyenne à longue. De ces nombreux composés on se contentera de citer quelques représentants sélectionnés, par exemple des alkylsulfates et sulfonates, des alkylbenzènesulfonates, particulièrement des laurylsulfates, des stéarylsulfates, des dodécylsulfonates, des phosphates d'octadécyle, des phosphates d'oléyle et des dodécylbenzènesulfonates; des acides gras et leurs sels, des produits de condensation d'acides gras et de la taurine ou de l'acide hydroxyéthanesulfonique, des produits

d'alcoxylation d'alkylphénols, d'alcools gras, d'amines grasses, d'acides gras et d'amides d'acides gras, particulièrement des produits de réaction de l'octylphénol, du nonylphénol, du dodécylphénol, de l'alcool laurylique, de l'alcool gras de l'huile de coco, de l'alcool stéarylique, de l'alcool oléylique, de l'amine de l'huile de coco, de l'amine de suif, de la stéarylamine, de l'oléylamine, de l'acide gras de coco, de l'acide laurique, de l'acide stéarique ou oléique avec de 1 à 30 moles, de préférence de 5 à 20 moles d'oxyde d'éthylène, ainsi que des produits de réaction d'alkylphénols éthoxylés et d'alcools gras éthoxylés avec l'acide chlorosulfonique et des oxychlorures de phosphore. On peut utiliser les surfactifs mentionnés seuls ou sous la forme de mélanges, particulièrement des mélanges de surfactifs anioniques et non ioniques.

Comme additifs retardant et/ou inhibant la dessiccation des dispersions pigmentaires on utilisera en particulier ceux qui sont complètement ou partiellement miscibles à l'eau, par exemple des polyols et leurs éthers, et notamment des glycols, des éthers de glycols et des amides d'acides, particulièrement l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le butylène-glycol, l'hexylèneglycol, le diéthylèneglycol, le dipropylèneglycol, des polyéthylèneglycols, des polypropylèneglycols, le méthyldiglycol, l'éthyldiglycol, le glycérol, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, le formamide et la N-méthylpyrrolidone-(2). Ces additifs peuvent être utilisés isolément ou en mélange entre eux, ou avec de l'eau.

En fonction de la dureté de grain des pigments utilisés, la préparation des dispersions s'effectue d'une manière connue, par exemple avec des agitateurs en dents de scie ("dissolveurs"), des broyeurs à rotor-stator, des broyeurs à boulets, des broyeurs-agitateurs à boulets (des broyeurs à sable ou à billes), des mélangeurs rapides à turbulence, des malaxeurs ou des broyeuses à cylindres. Avant ou après la dispersion, on peut ajouter aux dispersions pigmentaires des additifs, tels que des agents de conservation et des substances anti-mousses.

Des dispersions de pigments préférées contiennent 5 à 80% en poids de pigments, 0,1 à 7% en poids, de préférence de 0,3 à 3% en poids, de composés à motifs récurrents de formule

(I), 3 à 30% en poids, de préférence 5 à 20% en poids, de surfactifs ainsi que 20 à 90% en poids d'eau et/ou d'additifs retardant la dessiccation. En outre, les dispersions de pigments peuvent contenir des additifs habituels, tels que des agents de conservation et des substances anti-mousses.

Comparativement aux dispersions de pigments habituelles, les dispersions de pigments de l'invention se signalent par une compatibilité excellente avec des milieux hydrophiles et hydrophobes. On mentionnera surtout la stabilité élevée à la floculation dans des dispersions de matières plastiques contenant des éthers cellulosiques. La composition selon l'invention des dispersions permet de développer pleinement l'intensité de couleur et le brillant des pigments lors de la dispersion et de stabiliser les pigments dans les dispersions pigmentaires pendant un temps de stockage prolongé. En outre, les dispersions de pigments possèdent, même avec une teneur en pigment élevée, de très bonnes propriétés rhéologiques ainsi qu'une dispersibilité particulièrement favorable dans les milieux les plus divers.

Parmi les nombreux milieux hydrophiles et hydrophobes, on a choisi 2 milieux chaque fois à titre d'essai, afin d'illustrer les innombrables possibilités d'utilisation ainsi que la bonne stabilité à la floculation. Ce choix ne sert qu'à l'illustration et ne représente en aucun cas une limitation des nombreuses possibilités d'application des dispersions pigmentaires de l'invention.

Milieux d'essai:

I) Peinture à liant à base d'acétate de polyvinyle contenant 20 parties de pigment rutile stabilisé, 24 parties de pigments d'allongement (principalement de la dolomite), 40 parties d'une dispersion d'acétate de polyvinyle du commerce convenant pour des peintures à liant (Mowilith DM2HB) et 0,16 partie d'une méthylhydroxyéthylcellulose présentant, en solution aqueuse à 2%, à 20°C, une viscosité moyenne de 2 Pa.s. Les 15,84 parties restantes se répartissent entre l'eau et les stabilisants habituels.

- II) Peinture à liant à base d'une résine acrylique renfermant 20 parties de pigment rutile stabilisé, 24 parties de pigments d'allongement (essentiellement de la dolomite), 40 parties d'une dispersion de résine acrylique du commerce convenant pour des peintures à liant (Rhoplex AC34), ainsi que 0,33 partie d'une méthylhydroxyéthylcellulose présentant en solution aqueuse à 2%, à 20°C, une viscosité moyenne de 4 Pa.s. Les 15,67 parties restantes se répartissent entre l'eau et les stabilisants habituels.
- 10 III) Peinture pour façades à base d'acrylate de polyvinyltoluène contenant 15 parties de pigment rutile stabilisé, 34 parties de pigments d'allongement (principalement de la dolomite), 7 parties d'un copolymère d'acrylate et de vinyltoluène du commerce convenant pour des peintures de façades (Pliolite VTAC-L), 14 parties d'une solution à 10% d'un copolymère d'acrylate et de vinyltoluène modifié du commerce convenant pour des peinture de façades (Pliolite AC-3) dans un mélange d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, ainsi que 30 parties d'un mélange de stabilisants, de chloroparaffine et de white spirit.
- 20
- IV) Vernis de résine alkyde séchant à l'air contenant 30 parties de pigment rutile stabilisé, 37,5 parties de résines alkydes modifiées par des huiles à longue chaîne à base d'acides gras d'origine végétale, 32,5 parties d'un mélange de siccatifs, de stabilisants, de white spirit et d'huile de ricin.
- 25

Pour en estimer la qualité, on introduit les dispersions pigmentaires décrites dans les exemples suivants, tout en agitant à la main, au moyen d'un agitateur en verre muni d'un capuchon en caoutchouc, chaque fois dans un milieu d'essai hydrophile et hydrophobe. La concentration de la dispersion de pigments est choisie de telle sorte que, dans le milieu d'essai coloré, on ait un rapport pigment blanc : pigment coloré de 50 : 1. Au bout d'un temps d'introduction de 3 minutes, on applique le milieu d'essai coloré à l'aide d'un dispositif de formation de feuillets sur un carton d'imprimerie blanc.

30

35

Pour l'essai de la stabilité à la floculation et de la dispersibilité, on frotte une partie de la pellicule,

après un court séchage, avec un pinceau ou avec le doigt. Si la dispersion pigmentaire s'est mal répartie dans le milieu d'essai ou s'il s'est produit une floculation lors du délayage de la dispersion de pigments dans le milieu d'essai, les particules de pigment agglomérées sont au moins partiellement désagrégées par les forces de cisaillement exercées sur le feuil. La surface frottée est alors plus fortement colorée que la surface non frottée. Cet essai de frottement ("rub-out") convient comme méthode d'essai simple surtout pour les pâtes de muançage.

10 Les exemples suivants illustrent la présente invention, les parties étant en poids.

Les produits de condensation utilisés à base de composés hydroxylés aromatiques et d'alcanals ont été préparés conformément au brevet de la R.F.A. N° 2 132 405. Comme catalyseur 15 acide on a utilisé de l'acide dodécylbenzène-sulfonique. On a préparé des produits de condensation à partir des composés suivants :

- A) 92,4 g de nonylphénol et 8,4 g de paraformaldéhyde
- B) 92,4 g de nonylphénol et 10,8 g de paraformaldéhyde
- 20 C) 91,7 g de dodécylphénol et 9,0 g de paraformaldéhyde
- D) 82,4 g d'octylphénol et 10,5 g de paraformaldéhyde
- E) 34,6 g de dinonylphénol, 66,0 g de nonylphénol et 10,5 g de paraformaldéhyde
- F) 66,0 g de nonylphénol, 9,4 g de phénol et 10,5 g de 25 paraformaldéhyde
- G) 88,0 g de nonylphénol, 14,4 g de p-crésol et 14,0 g de paraformaldéhyde
- H) 88,0 g de nonylphénol, 17,2 g de 4-chlorophénol et 14,0 g de paraformaldéhyde
- 30 I) 88,0 g de nonylphénol, 14,8 g d'hydroquinone et 14,0 g de paraformaldéhyde
- K) 66,0 g de nonylphénol, 17,0 g d'hydroxy-4 diphenyle et 10,5 g de paraformaldéhyde
- L) 66,0 g de nonylphénol, 22,8 g de bis-(hydroxy-4 phényl)-2,2 35 propane et 10,5 g de paraformaldéhyde
- M) 66,0 g de nonylphénol, 14,4 g de naphtol-2 et 10,5 g de paraformaldéhyde

- N) 43,2 g de naphtol-1 et 36,8 g d'aldéhyde laurique  
O) 77,0 g de nonylphénol, 6,0 g de paraformaldéhyde et 11,4 g d'oénanthaldéhyde.

5 En outre, les groupes OH du produit de condensation B ont été éthérifiés par l'addition d'1 mole d'oxyde d'éthylène par équivalent de groupes OH (produit de condensation P).

EXEMPLE 1 :

10 Dans un malaxeur à deux cuves, on malaxe 480 parties de C.I. Pigment Orange 5 (Colour Index N° 12 075) simultanément avec 15 parties de produit de condensation, 105 parties d'un produit d'addition de 10 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 mole d'alcool oléylique et environ 105 parties d'un total de  
15 200 parties d'éthylèneglycol pendant 1 heure. Puis on dilue la masse malaxée en ajoutant l'éthylèneglycol restant, 198 parties d'eau et 2 parties d'agent de conservation. Dans le tableau  
20 suivant on a décrit l'influence qu'exercent des produits de condensation différents sur les propriétés rhéologiques, la dispersibilité et la stabilité à la floculation dans les milieux d'essais I et IV. On affecte des notes de 1 à 6 à ces propriétés comme suit :

1 = excellent,  
2 = très bon,  
3 = bon,  
25 4 = moyen,  
5 = mauvais,  
6 = très mauvais .

Ex. N°	Produit de con- densa- tion	Propriétés rhéologiques	Dispersibilité et stabilité à la floculation dans le milieu I	Dispersibilité et stabilité à la floculation dans le milieu IV
1 a	A	5 pâte vis- queuse	3	4
1 b	B	1	1	2
1 c	C	1	1	3
1 d	D	2	1	3
1 e	E	1	1	3
1 f	F	3	1	2
1 g	G	2	1	2
1 h	H	2	1	2
1 i	I	2	1	3
1 k	K	1	1	2
1 l	L	1	1	2
1 m	M	1	1	1
1 n	N	2	1	1
1 o	O	1	1	3
1 p	P	3	1	2

Essais de comparaison :

1 q	nonyl- phénol	6 pâte non fluide	4	6
1 r	produit d'addition de 10 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 m. d'alcool oléylique	6 pâte non fluide	4	5

Les teintures des exemples de comparaison 1q et 1r sont dans la plupart des cas nettement moins intenses que les teintures des exemples 1a à 1p.

**EXEMPLE 2a :**

On disperse 400 parties de C.I. Pigment Yellow 97 (Colour Index N° 11 767) dans un malaxeur à deux cuves, dans 20 parties de produit de condensation H, 80 parties d'un produit d'addition de 10 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 mole de nonylphénol et 214 parties d'eau. Après un temps de dispersion d'une heure on dilue ce mélange avec 34 parties d'eau, 250 parties d'éthylèneglycol et 2 parties d'agent de conservation pour obtenir une dispersion présentant des propriétés rhéologiques excellentes. Ladite dispersion possède une stabilité à la floculation excellente dans le milieu II ainsi qu'une très bonne stabilité à la floculation dans le milieu III et conduit à des colorations intenses et brillantes dans les deux milieux.

**EXEMPLE 2b :**

On obtient une dispersion dont les propriétés sont presque aussi favorables que celles de l'exemple 2a lorsqu'on remplace, dans l'exemple 2a, 80 parties d'éthylèneglycol par 80 parties de glycérol.

**Essai de comparaison 2c :**

Lorsqu'on remplace, dans l'exemple 2a, les 20 parties de produit de condensation H par 17 parties de nonylphénol et 3 parties de chloro-4 phénol, on obtient une pâte non fluide qui est très difficile à incorporer dans les milieux II et III. Les colorations ont une intensité inférieure à celle de l'exemple 2a.

**EXEMPLE 3 :**

Dans un malaxeur à deux cuves, on malaxe pendant 1 heure 400 parties de C.I. Pigment Red 112 (Colour Index N° 12 370) avec 10 parties de produit de condensation N, 10 parties de laurylsulfate de sodium, 80 parties d'un produit d'addition de 10 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 mole de nonylphénol et 125 parties d'éthylèneglycol. On dilue ensuite la composition malaxée, tout en ajoutant 105 parties d'éthylèneglycol, 268 parties d'eau et 2 parties d'agent de conservation, à une dispersion bien fluide qui possède une très bonne dispersibilité et stabilité à la floculation dans les milieux II et III. Les colorations se distinguent par une bonne intensité de couleur et un brillant élevé.



## EXEMPLE 4a :

On disperse 450 parties de C.I. Pigment Green 7 (Colour Index N° 74 260) pendant 1 heure dans un malaxeur à deux cuves, en ajoutant 10 parties de produit de condensation B, 100 parties d'un produit d'addition de 10 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 mole de nonylphénol et 91 parties d'éthylèneglycol. On dilue la composition malaxée en ajoutant 29 parties d'éthylèneglycol, 50 parties de formamide, 50 parties de N-méthyl-pyrrolidone-2, 218 parties d'eau et 2 parties d'agent de conservation, pour 10 donner une dispersion ayant des propriétés rhéologiques excellentes. Cette dispersion est particulièrement facile à délayer dans les milieux II et III et ne montre pas le moindre signe de floculation lors du délayage. Les colorations se distinguent par une bonne intensité de couleur et un brillant élevé.

## 15 EXEMPLE 4b :

On obtient des résultats comparables lorsqu'on remplace, dans l'exemple 4a, les 50 parties de formamide et les 50 parties de N-méthylpyrrolidone-2 par 100 parties de dihydroxy-1,2 propane ou 100 parties de diéthylèneglycol ou par 70 parties 20 d'hexylèneglycol et 30 parties d'éthylèneglycol.

## EXEMPLE 5 :

Conformément à l'exemple 4a on prépare une dispersion pigmentaire à partir de 400 parties de C.I. Pigment Red 25 B, 40 parties d'un produit d'addition de 8 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 mole d'alcool oléylique, 20 parties de produit de condensation de 10 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 mole d'oxyde d'addition 40 parties d'alcool oléylique, 20 parties d'un produit d'addition de 10 moles d'alcool oléylique, 240 parties d'éthylèneglycol et 30 240 parties d'eau. Cette dispersion pigmentaire possède des propriétés rhéologiques excellentes. Elle est particulièrement facile à disperser dans les milieux d'essai II et IV, et donne des colorations intenses et brillantes, sans aucun signe de floculation.

## EXEMPLE 6 :

Conformément à l'exemple 4a on prépare une dispersion de pigments qui contient les constituants suivants : 400 parties d'un noir de fumée type "four" ayant une surface spécifique de  $72 \text{ m}^2/\text{g}$ , 20 parties de produit de condensation N,

80 parties d'un produit d'addition de 10 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 mole d'alcool oléylique, 250 parties d'éthylène-glycol, 248 parties d'eau et 2 parties d'agent de conservation. Cette dispersion de noir de fumée ayant de très bonnes propriétés rhéologiques se distribue facilement dans les milieux d'essais I et III. Lors de l'essai de frottement, les colorations, intenses, ne varient pas en intensité dans le milieu d'essai I, et ne présentent que des différences minimales dans le milieu d'essai III, entre les surfaces frottées postérieurement ou non.

10 EXEMPLE 7 :

Dans un malaxeur à deux cuves on malaxe pendant 1 heure 480 parties de C.I. Pigment orange 5 (Colour Index N° 12 075) avec 15 parties de produit de condensation K, 100 parties de dodécylbenzène sulfonate de sodium, 20 parties de diéthylèneglycol, 132 parties d'éthylène-glycol et 50 parties d'eau, et puis on dilue le mélange avec 48 parties d'éthylèneglycol, 153 parties d'eau et 2 parties d'agent de conservation pour obtenir une dispersion ayant une très bonne fluidité. Cette dispersion est facile à incorporer dans les milieux d'essai II et IV, et donne des colorations intenses et brillantes sans aucun signe de floculation.

## R E V E N D I C A T I O N S

1.- Dispersions pigmentaires caractérisées en ce qu'elles se composent des produits suivants :

- a) pigments organiques et/ou minéraux,
- 5 b) produits de condensation à base de composés hydroxylés aromatiques et d'alcanals, lesdits produits de condensation contenant des chaînes carbonées aliphatiques ayant plus de 5 atomes de carbone,
- c) surfactifs contenant des chaînes carbonées aliphatiques ayant  
10 plus de 5 atomes de carbone,
- d) eau et/ou composés miscibles avec l'eau qui empêchent et/ou retardent la dessiccation des dispersions.

2.- Dispersions pigmentaires selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles contiennent des agents de  
15 conservation et/ou des substances anti-mousses.

3.- Dispersions pigmentaires selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce qu'elles contiennent des produits de condensation à base de composés hydroxylés aromatiques et d'alcanals, qui sont obtenus à partir d'alkylphénols comportant des ra-  
20 dicaux alkyles ayant plus de 5 atomes de carbone et de formaldéhyde.

4.- Dispersions pigmentaires selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce qu'elle contiennent des produits de condensation à base de composés hydroxylés aromatiques  
25 et d'alcanals qui sont obtenus à partir de phénols ou de naphtols et d'alcanals ayant plus de 5 atomes de carbone.

5.- Dispersions pigmentaires selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme surfactifs des surfactifs non ioniques.

30 6.- Dispersions pigmentaires selon la revendication 5 caractérisées en ce qu'elles contiennent comme surfactifs non ioniques des produits d'addition de 5 à 20 moles d'oxyde d'éthylène sur des alkylphénols et/ou des alcools gras.

7.- Dispersions pigmentaires selon l'une quel-  
35 conque des revendications 1 à 4, caractérisées en ce qu'elle contiennent comme surfactifs des surfactifs anioniques.

8.- Dispersions pigmentaires selon la revendication 7, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme surfac-

tifs anioniques des sulfates d'alkylsulfates, des alkylsulfonates et/ou des alkylbenzène-sulfonates.

9.- Dispersions pigmentaires selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisées en ce qu'elle contiennent comme surfactifs un mélange de surfactifs anioniques et non ioniques.

10.- Dispersions pigmentaires selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisées en ce qu'elles contiennent des polyols et/ou des amides d'acides comme composés miscibles avec l'eau qui empêchent et/ou retardent la dessiccation.

11.- Utilisation des dispersions selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 pour pigmenter des milieux hydrophiles et hydrophobes.

12.- Procédé de préparation des dispersions pigmentaires selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on disperse finement des pigments organiques et/ou minéraux dans de l'eau et/ou dans des composés miscibles avec l'eau qui empêchent la dessiccation des dispersions, en présence de produits de condensation à base de composés hydroxylés aromatiques et d'alcanals, lesdits produits de condensation contenant des chaînes carbonées aliphatiques ayant plus de 5 atomes de carbone, et en présence de surfactifs qui contiennent des chaînes carbonées aliphatiques ayant plus de 5 atomes de carbone.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 526 061**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 83 06953**

---

(54) Procédé pour la fabrication d'un mélange de charges et pigments d'enduction pour le papier.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). D 21 D 3/00.

(22) Date de dépôt ..... 27 avril 1983.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : FI, 29 avril 1982, n° 82/1505.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 44 du 4-11-1983.

---

(71) Déposant : Société dite : RUSKEALAN MARMORI OSAKEYHTIO. — FI.

(72) Invention de : Juha Niinimaa et Lauri Koivikko.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,  
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne un procédé pour la fabrication d'un mélange de charges et/ou de pigments d'enduction pour le papier à partir de talc et de calcite grossièrement broyées.

Pour l'amélioration des propriétés du papier et  
5 pour l'abaissement des proportions des charges coûteuses dans le papier, on utilise comme charges dans le papier des minéraux en poudre dont la dimension moyenne de particules est habituellement de 2 à 4  $\mu\text{m}$  et la luminosité ISO de 80 à 85 %. En particulier pour l'amélioration des propriétés d'impression du papier, on  
10 ajoute à la surface du papier des poudres minérales dont la dimension moyenne de particules est habituellement de 0,5 à 2  $\mu\text{m}$  et la luminosité ISO de 85 à 95 %. On parle dans ce cas d'une enduction du papier par des pigments.

Les minéraux habituellement utilisés dans la  
15 fabrication du papier sont le kaolin, le talc et la calcite ; cette dernière porte dans l'industrie du papier l'appellation de carbonate de calcium, correspondant à la composition chimique. La fabrication d'un papier contenant deux charges a augmenté ces derniers temps, en particulier avec la mise en service d'un procédé  
20 neutre ou alcalin de fabrication du papier. On estime également que l'utilisation de talc et de calcite dans l'enduction du papier doit augmenter rapidement dans les prochaines années.

Les poudres minérales utilisées dans la fabrication du papier sont préparées en principe selon deux procédés, chacune selon la source de matières premières :

- classification de minéral présent en vrac dans le sol ou

- microbroyage, c'est-à-dire micronisation, d'un minéral présent à l'état solide dans le fondement de roc.

30 La classification et la micronisation sont aussi utilisées simultanément et on les fait suivre souvent de l'élimination des minéraux apparaissant comme impuretés, par exemple par classification, flottation ou traitement brut magnétique.

35 Le talc et la calcite utilisables comme charges et/ou pigments d'enduction pour le papier sont actuellement fabriqués

séparément par des procédés différents et livrés le plus souvent à la papeterie sous la forme de produits en vrac, en poudre, contenant de 10 à 15 % d'eau.

Le microtalc est habituellement fabriqué par les  
5 procédés suivants :

- abattage du minerai de talc,
- broyage du minerai de talc,
- pulvérisation du minerai de talc à une dimension  
de grains appropriée pour la flottation,

10 - séparation du talc des autres minéraux par un  
procédé de flottation,

- épaississement du concentré de talc en une sus-  
pension aqueuse à teneur élevée en solides,

15 - filtration de la poudre de talc épaissie,  
- séchage de la poudre de talc filtrée jusqu'à

humidité nulle et micronisation dans un broyeur à jet de vapeur,

- humectation et agglomération ou mise en suspen-  
sion dans l'eau du talc micronisé ou microtalc.

Dans un broyeur à jet de vapeur appartenant aux  
20 broyeurs à énergie de fluide, l'énergie contenue dans la vapeur  
sous haute pression est utilisée pour le séchage et la micronisation  
de la poudre de talc humide. Le broyeur lui-même ne comporte pas de  
pièces mobiles. Les particules de talc atteignent dans le courant  
de vapeur une énergie cinétique élevée et sont broyées lors des  
25 collisions entre elles et avec les parois du broyeur. Grâce à la  
construction du broyeur, il se produit une classification en même  
temps que le broyage et le talc finement broyé sort du broyeur avec  
le courant de vapeur. La capacité calorifique de la vapeur sortant  
du broyeur est élevée et ne peut pas être exploitée dans le broyage.

30 La calcite micronisée est de plus en plus fabriquée  
de la manière suivante :

- abattage du minerai de calcite (calcaire ou  
marbre),

- broyage du minerai de calcite,

35 - pulvérisation du minerai de calcite à une gros-  
seur de grains appropriée pour la flottation,

- séparation du minerai de calcite des autres minéraux par le procédé de flottation ; si l'on utilise comme matière première un minerai de calcite suffisamment pur, une flottation de la calcite n'est pas nécessaire,

- 5                   - épaississement du concentré de calcite en poudre en une suspension aqueuse à teneur élevée en solides,  
                  - micronisation de la poudre de calcite épaissie dans un broyeur par frottement.

La micronisation de la poudre de calcite s'effectue  
10 dans un broyeur par frottement par l'action d'une énergie cinétique cédée par un mélangeur à vitesse de rotation élevée à de petites billes de broyage. Le broyeur est habituellement disposé dans un cylindre en position verticale, alimenté en continu à sa partie inférieure par une matière broyée sous forme de suspension aqueuse.  
15 La matière est broyée pendant son passage dans le broyeur et en sort par sa partie supérieure. Dans le broyage humide par frottement, la consommation d'énergie est en général de 1/3 à 1/2 de la quantité d'énergie nécessaire pour un broyage correspondant par broyage au jet.

- 20                   Expérimentalement, le talc micronisé avec broyage humide par frottement perd tant sa luminosité qu'il ne peut pas être utilisé comme pigment d'enduction ou charge pour le papier. On a en outre constaté que la micronisation de talc plus lâche dans un broyeur humide par frottement à une finesse de moins de 2  $\mu$ m exige  
25 plus d'énergie que pour d'autres minéraux, à cause des propriétés de broyage différentes des minéraux.

La calcite est à son tour très appropriée pour le broyage humide par frottement et la luminosité ISO de la poudre micronisée obtenue à partir de matière première pure est considéra-  
30 blement élevée, d'environ 95 %.

- La mise en suspension du talc sec obtenu par le broyage au jet de vapeur est difficile à cause des propriétés d'humectation et des propriétés rhéologiques désavantageuses du talc. Les propriétés d'humectation et les propriétés rhéologiques  
35 de la calcite sont très bien connues.



Pour permettre le broyage humide par frottement du talc, on utilise dans l'invention les points suivants :

- la luminosité élevée de la calcite broyée par broyage humide par frottement, la luminosité du mélange de talc et de calcite micronisés prévu comme charge ou pigment d'enduction pour le papier étant appropriée,
- les propriétés rhéologiques de la calcite pour l'accélération de la micronisation du talc,
- les propriétés rhéologiques favorables de la calcite en vue de la compensation des propriétés défavorables correspondantes du talc pour l'obtention de propriétés rhéologiques suffisamment bonnes pour la mise en suspension du mélange.

Selon l'invention, on cherche ensuite à remplacer le procédé de fabrication du microtalc en plusieurs stades coûteux, actuellement utilisé, par un procédé simple et efficace, dans lequel on utilise les possibilités qu'offre une fabrication de l'autre minéral micronisé, la calcite.

L'invention est caractérisée en ce que le mélange de talc et calcite en poudre mélangé pour la suspension dans l'eau est microbroyé par le procédé de broyage par frottement. Il est avantageux dans le procédé selon l'invention que la teneur en solides du mélange talc-calcite-eau soit de 50 à 80 % en poids et le rapport de mélange du talc et de la calcite soit compris dans l'intervalle de 2:1 à 1:3.

Les poudres de talc et de calcite sont fabriquées séparément par des procédés convenables, après quoi elles sont dosées et mélangées dans le rapport approprié pour la suspension dans l'eau et le mélange est micronisé par le procédé de broyage par frottement. On obtient de cette manière un produit contenant deux minéraux appropriés comme charge et/ou pigment d'enduction pour le papier, le talc et la calcite micronisés, qui est livré à une papeterie sous forme d'une suspension aqueuse à teneur élevée en solides. Simultanément, le traitement et le transport de deux produits séparés, le microtalc et la microcalcite, sont remplacés par le traitement et le transport d'un mélange contenant un talc sous forme trouble et une microcalcite.

Le rapport entre le talc et la calcite est déterminé d'après la qualité du talc et de la calcite utilisés comme matières premières, ainsi que d'après la luminosité recherchée du mélange de charges ou pigments d'enduction et d'après la répartition  
5 granulométrique et les autres facteurs essentiels dans la fabrication du papier.

On atteint grâce à l'invention des économies importantes des coûts d'énergie et analogues, parce que plusieurs phases de fabrication, telles que, par exemple, la filtration du concentré  
10 de talc, le séchage jusqu'à humidité nulle et le nouveau delayage à l'eau, sont devenues inutiles. Le traitement des produits et le transport sont également simplifiés et la dépense d'énergie est réduite, si le broyage humide par frottement, qui est plus avantageux, remplace dans la micronisation du talc le broyage au jet de vapeur.

15 Il est entendu que l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation préférés décrits ci-dessus à titre d'illustration et que l'homme de l'art peut y apporter diverses modifications et divers changements sans toutefois s'écarter du cadre et de l'esprit de l'invention.

R E V E N D I C A T I O N S

1 - Procédé pour la fabrication d'un mélange  
de charges et pigments d'enduction pour le papier à partir de  
talc et de calcite grossièrement broyés, caractérisé en ce qu'un  
5 mélange de talc et de calcite en poudre, mélangé pour la suspension  
dans l'eau, est microbroyé par le procédé de broyage par frottement.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé  
en ce que la teneur en solides du mélange talc-calcite-eau est de  
50 à 80% en poids.

10 3 - Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le rapport de mélange du talc et de la calcite est  
compris dans l'intervalle de 2:1 à 1:3.



(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication: **0 507 362 A1**

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **92200508.7**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C09C 1/28, C01B 33/22**

(22) Date de dépôt: **21.02.92**

(30) Priorité: **29.03.91 FR 9104001**

(43) Date de publication de la demande:  
**07.10.92 Bulletin 92/41**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU MC  
NL PT SE**

(71) Demandeur: **TALC DE LUZENAC Société Anonyme**

**F-09250 Luzenac sur Ariege(FR)**

(72) Inventeur: **Clauss, Frédéric**  
**10, rue Auguste Dide**

**F-31500 Toulouse(FR)**

Inventeur: **Baeza, Richard**  
**1, rue de la Beauce**

**F-31100 Toulouse(FR)**

Inventeur: **Pietrasanta, Yves**  
**14, place Mériil Poujade**

**F-34140 Meze(FR)**

Inventeur: **Rousseau, Alain**  
**8, rue Comte Bernard**  
**F-34090 Montpellier(FR)**

(74) Mandataire: **Barre, Philippe**  
**Cabinet Barre-Gatti-Laforgue 95 rue des**  
**Amidonniérs**  
**F-31069 Toulouse Cédex(FR)**

(54) **Substances talqueuses présentant des propriétés spécifiques de surface, procédés de fabrication et applications.**

(57) L'invention concerne des substances talqueuses constituées de particules de structure feuilletée. Ces substances se caractérisent en ce que chaque particule présente intérieurement la structure cristalline du talc lui conférant certaines propriétés spécifiques de ce minéral (faible dureté, stabilité thermique) et possède des propriétés de surface hydrophiles s'opposant à celles hydrophobes du talc minéral et conduisant à une bonne réactivité. Les substances conformes à l'invention possèdent un domaine de stabilité thermique et chimique analogue à celui du talc. Elles peuvent être fabriquées par voie thermique ou voies chimiques dans des conditions propres à éviter la transformation interne du talc et à opérer des modifications de surface consistant en une substitution des ponts siloxanes inertes par des fonctions hydrophiles actives.

EP 0 507 362 A1

L'invention, due à la collaboration du Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier et de la Société Talc de Luzenac, concerne de nouvelles substances talqueuses présentant des propriétés spécifiques de surface et leur procédé de fabrication. Par la suite, on entend par "talc", le minéral silicate de magnésium hydraté, et par "substance talqueuse" une substance essentiellement constituée de silicate de magnésium hydraté, qui possède certaines propriétés caractéristiques du talc notamment le caractère feuilleté de sa structure, sa faible dureté et sa stabilité thermique et chimique. Il est à noter que le minerai de talc est fréquemment constitué par un mélange du minéral "talc" tel que ci-dessus défini et de minéraux associés : chlorite (silicate de magnésium et d'aluminium hydraté), dolomite (carbonate de calcium et de magnésium), etc... ; il est bien entendu que les substances talqueuses visées par la présente invention peuvent contenir les minéraux associés précités. L'invention s'étend à des applications des nouvelles substances fabriquées.

Le talc est un minéral qui possède de nombreuses applications industrielles : charge papetière, pigment de couchage du papier, adjuvant de contrôle des poix et résines du papier ("pitch control"), charge renforçante des thermoplastiques, charge pour peinture, adjuvant thixotropique, additif d'antimottage, support cosmétique, matière première dans la fabrication de céramiques... Toutefois le talc est un minéral hydrophobe et inerte, propriétés qui entraînent certains inconvénients dans certaines applications déjà existantes et peuvent en limiter le champ d'utilisation. Par exemple, dans les applications papetières, le caractère hydrophobe du talc complique les procédures de mélange en milieux aqueux et affaiblit sa liaison avec la cellulose, ce qui conduit au phénomène de poudrage (libération de talc en surface du papier) ; dans les applications comme charge des matières plastiques, le caractère inerte au talc empêche que celui-ci se lie fortement avec la matrice plastique, ce qui limite certaines propriétés mécaniques du composé chargé.

A l'heure actuelle, le procédé connu le plus courant pour masquer les caractères hydrophobe et inerte du talc consiste à encapsuler chaque particule au moyen d'une enveloppe présentant les propriétés désirées (GODARD P., MERCIER J-P. ; Double Liaison - Chimie des Peintures, (387) 3/19 (1988). TEMPLETON-KNIGHT R. ; Chemistry and Industry (August) 512 (1990)). Toutefois, un tel procédé peut masquer les autres propriétés du talc (lamellarité par exemple) ; de plus et surtout, l'absence de liaison chimique entre l'enveloppe et la particule de talc ne permet pas en général d'augmenter significativement les propriétés mécaniques finales par rapport à celles obtenues au moyen d'une charge de talc non encapsulé, et ce, d'autant plus que les enveloppes en matière synthétique généralement prévues sont fragiles et peu stables thermiquement. Le brevet EP-A-0.050.936 décrit un procédé d'enrobage au moyen d'un dépôt d'hydroxyde de magnésium obtenu par action sur du talc d'une solution aqueuse de soude à faible température (inférieure à 65° C et généralement à température ambiante) : le magnésium du talc est dissous dans la solution et précipite sous forme d'hydroxyde de magnésium sur les particules. Ce dépôt confère une hydrophilie apparente à la substance mais s'élimine très facilement par exemple par lavage acide, ultrasons... et l'on retrouve alors les particules initiales de talc hydrophobe. Comme précédemment, un tel produit n'a aucune stabilité.

De plus, les brevets GB-A-2 211 493 et JP-A-0.113.018 (Chemical Abstracts, vol. 111, n° 26, 25.12.1989, Columbus, Ohio, US, abstract n° 236090R, page 180) décrivent un procédé de traitement du talc par des composés phosphoriques tels que l'acide phosphorique ou pyrophosphorique. Ce procédé réalise un dépôt de phosphate autour des particules de talc, qui leur confère une hydrophilie apparente : comme précédemment, ce dépôt est instable et est facilement éliminé, notamment par lavage basique, ultrasons...

Dans les substances à hydrophilie apparente, décrites précédemment, le caractère hydrophobe du talc initial est simplement masqué par un dépôt périphérique qui n'est pas intégré à la structure cristalline du talc et qui peut être facilement déplacé ; dans ces conditions, l'on comprend que le caractère d'hydrophilie créé soit très labile et qu'il ne soit pas possible de greffer sur ce dépôt des molécules extérieures pour obtenir une particule globale présentant une bonne cohésion (dans laquelle les molécules extérieures soient liées de façon stable au talc).

Par ailleurs, dans le cas où le talc est utilisé comme charge de renforcement de matières thermoplastiques, on a constaté qu'une transformation thermique au talc en mélange d'enstatite et de silice conduisait à une charge stable augmentant significativement les propriétés mécaniques des thermoplastiques obtenus (voir brevets FR 2.527.620 et FR 2.585.691). Toutefois, une telle transformation (désignée "calcination") est très coûteuse en raison des hautes températures nécessaires (en pratique entre 1 150° C et 1 220° C) qui exigent une technologie spécifique (fours rotatifs à chauffage direct, lesquels s'imposent à partir de 900° C). De plus et surtout, cette transformation conduit à un produit différent qui n'est plus du talc et n'en a plus les propriétés (en particulier structure cristalline de grande dureté) : ce produit présente certaines caractéristiques spécifiques (notamment un caractère abrasif) qui en limitent les applications aux charges pour thermoplastiques.

La présente invention se propose de fournir un procédé de fabrication de nouvelles substances talqueuses stables constituées de particules qui présentent intérieurement la structure du talc et donc possèdent certaines propriétés caractéristiques de celui-ci telles que caractère feuilleté, faible dureté, stabilité thermique, tout en présentant des propriétés de surface modifiées, stables thermiquement et chimiquement : hydrophilie et/ou caractère réactif à l'égard d'un grand nombre de composés.

Un objectif de l'invention est de fournir des substances talqueuses du type précité, dont les particules soient homogènes, stables et résistantes aux agents extérieurs et conditions de mise en oeuvre (résistance thermique, résistance au cisaillement et résistance au solvant).

A cet effet, la substance talqueuse de base conforme à l'invention est constituée de particules de structure feuilletée. Chaque particule comprend des feuillets internes hydrophobes, possédant la structure cristalline du talc au niveau de chaque maille et liés entre eux par des forces de cohésion typiques du talc (forces de Van der Waals) ; la substance conforme à l'invention se caractérise en ce que chaque particule comprend au moins un feuillet de surface hydrophile :

- constitué par un réseau de tétraèdres d'oxyde de silicium, portant ces sites hydrophiles,
- et lié aux feuillets internes par des forces de même nature que les forces de cohésion existant entre lesdits feuillets internes.

En particulier, la dite substance, qui peut être fabriquée à partir du talc par les procédés définis plus loin, est formée de particules dont les feuillets internes possèdent des fonctions hydrophiles silanol SiOH.

Ainsi, la substance talqueuse conforme à l'invention est formée de particules homogènes stables (par opposition aux particules encapsulées ou recouvertes d'un dépôt), qui conservent les caractéristiques essentielles du talc en raison de leur structure cristalline interne (caractère feuilleté, faible dureté, stabilité thermique) mais présentent des caractéristiques stables d'hydrophilie et une réactivité (par opposition à l'hydrophobie et l'inertie du talc) en raison des sites faisant partie de la structure des feuillets de surface.

La substance talqueuse conforme à l'invention peut en particulier être fabriquée par voie thermique en chauffant des particules de talc à une température inférieure à 900 ° C dans des conditions propres à éviter la transformation du talc en enstatite et à opérer une modification de surface consistant en une substitution des ponts siloxanes inertes en silanols actifs. Comme on le verra plus loin, ces conditions peuvent être obtenues en ajustant de façon appropriée le couple température/durée de traitement, pour engendrer les substitutions de surface sus-évoquées tout en évitant la transformation du talc en enstatite (transformation qui caractérise les procédés de calcination connus : brevets FR 2.527.620 et FR 2.585.691). Les analyses ont montré que le procédé de fabrication par voie thermique sus-défini engendrait une inversion en surface de certains tétraèdres d'oxyde de silicium constitutifs du talc, ayant pour effet d'orienter vers l'extérieur leur sommet actif et de rendre accessible le groupement actif silanol (SiOH) qui forme ledit sommet, et ce, tout en laissant intact tout le reste de la structure cristalline des particules. Ainsi, la substance talqueuse obtenue se caractérise en ce que chaque feuillet de surface est constitué par un réseau comportant :

- des tétraèdres d'oxyde de silicium ayant un arrangement cristallin identique à celui du talc, la base inerte desdits tétraèdres formant la surface du feuillet,
- des tétraèdres d'oxyde de silicium inversés par rapport aux précédents, lesdits tétraèdres inversés ayant un sommet actif situé au niveau de la surface du feuillet, formant une fonction silanol SiOH.

La substance talqueuse conforme à l'invention peut également être fabriquée par voie chimique ; selon un premier mode de mise en oeuvre par voie chimique, on met en suspension du talc en présence d'un amorceur radicalaire dans un milieu liquide solvant dudit amorceur et sécable par les radicaux produits par l'amorceur, dans des conditions propres à ouvrir des liaisons siloxanes en surface des particules et à les remplacer par des fonctions hydrophiles. Ce procédé est avantageusement mis en oeuvre :

- en utilisant un amorceur radicalaire constitué par au moins un des composés du groupe suivant : diazo, peroxyde, carboperoxyde, peracide, disulfure, thiourame, xanthogène, dérivé du tétraméthyléthane,
- en utilisant comme solvant soit un composé organique halogéné ou un mélange de composés organiques halogénés, soit un tiers solvant contenant un thiol sécable par les radicaux produits par l'amorceur,
- en chauffant la suspension à une température au moins égale à la température de décomposition de l'amorceur radicalaire en vue d'entretenir la réaction radicalaire dans le milieu.

Les analyses ont montré que le procédé chimique sus-défini permettait d'ouvrir en surface certaines liaisons siloxanes (inertes), probablement par attaque radicalaire sur les siliciums correspondants, et simultanément d'y fixer les fonctions hydrophiles. Ainsi, la surface talqueuse obtenue se caractérise en ce que chaque feuillet de surface comprend des liaisons siloxanes inertes caractéristiques du talc et des fonctions hydrophiles SiOH, SiX ou SiRX, où X est un halogène et R un chaînon organique, ces fonctions paraissant être disposées sur des siliciums adjacents en remplacement d'un pont siloxane du talc.

Un autre mode de mise en oeuvre par voie chimique consiste :

- à chauffer des particules de talc en autoclave à une température au moins égale à 150° C en présence d'eau et d'une base minérale soluble dans l'eau,
- à maintenir le milieu réactionnel en température dans l'autoclave pendant une durée adaptée pour engendrer l'hydrolyse d'une proportion prédéterminée de groupements siloxanes présents en surface des particules de talc,
- après refroidissement, à filtrer le milieu réactionnel pour en séparer la phase solide.

En particulier, ce mode de mise en oeuvre peut présenter les conditions opératoires suivantes :

- l'on met en suspension les particules de talc dans une solution d'hydroxyde alcalin de façon que le rapport du nombre de moles d'hydroxyde à la surface des particules soit supérieur à  $10^{-4}$  mole/m<sup>2</sup>,
- l'on porte le milieu réactionnel ainsi obtenu à une température comprise entre 150° C et 300° C dans l'autoclave,
- l'on maintient le milieu à sa température dans l'autoclave pendant au moins 45 minutes,
- après filtration, l'on neutralise la phase solide par lavages au moyen d'une solution acide, puis d'une solution neutre, et on sèche la substance talqueuse obtenue.

Par ailleurs, une variante du mode de mise en oeuvre précédent consiste :

- à chauffer des particules de talc en autoclave à une température au moins égale à 150° C en présence d'une base organique,
- à maintenir le milieu réactionnel en température dans l'autoclave pendant une durée adaptée pour engendrer l'hydrolyse d'une proportion prédéterminée de groupements siloxanes présents en surface des particules de talc,
- après refroidissement, à mettre le milieu en présence d'une solution acide et à filtrer le milieu réactionnel pour en séparer la phase solide.

Comme dans le procédé par attaque radicalaire, certaines liaisons siloxanes inertes sont ouvertes par attaque de la base à la température et à la pression de l'autoclave ; les fonctions hydrophiles qui se forment à partir des sites ainsi ouverts sont engendrées directement dans l'autoclave dans le cas d'une solution aqueuse de base minérale, ou postérieurement par hydrolyse acide dans le cas de la variante menée en milieu organique.

Les analyses physico-chimiques des substances talqueuses conformes à l'invention (qu'elles soient fabriquées par voie thermique ou par voies chimiques) ont montré qu'elles pouvaient être caractérisées par :

- un spectre de diffraction des rayons X, identique à celui du talc, exempt des pics caractéristiques de l'enstatite,
- un spectre infrarouge analogue à celui du talc, possédant en plus de faibles bandes caractéristiques des fonctions hydrophiles créées, en particulier bandes à 3747 cm<sup>-1</sup> des silanols,
- des isothermes d'adsorption de sondes polaires et/ou apolaires modifiées, induisant des diagrammes de distribution d'énergie de surface bimodale (méthode de RUDZINSKI - JAGIELLO, référence : J. Colloid - Interface Sci, 48, 478, 1982),
- un indice de mouillabilité (indice de Stevens, référence : Farmaceut Tijdschrift. Belgique, 51(2), 150, 1974) compris entre 50 et 71,3 (exprimé en mJ par m<sup>2</sup>),
- une stabilité des particules en présence d'une solution acide et d'une solution basique, identique à celle du talc.

Il convient de souligner que les caractéristiques de structure sont les mêmes que celles du talc (absence d'autres espèces cristallines telles que l'enstatite), alors que les caractéristiques de surface sont différentes, et ce, tout en ayant une substance constituée de particules homogènes et stables.

L'invention s'étend à des applications des substances talqueuses sus-définies, consistant à traiter celle-ci de façon à leur conférer une ou des propriétés de surface prédéterminées. Le procédé de traitement utilise les sites hydrophiles de surface de la substance (notamment fonctions silanol) et consiste à fixer sur ces sites des molécules ayant, d'une part, une fonction de fixation sur lesdits sites, et d'autre part, une ou des fonctions conférant la ou les propriétés désirées. L'on peut en particulier fixer sur les sites hydrophiles de surface des molécules des familles suivantes : époxy, isocyanate, acide organique, acide acrylique, alcool, chlorure d'acyle, anhydride, organosilane comprenant au moins un groupe hydrolysable (alcoxysilane, chlorosilane...) en vue d'obtenir une réactivité de surface de la substance à l'égard d'une matrice organique déterminée. Les groupements chimiques caractéristiques de ces familles ont la propriété de réagir avec le groupement silanol, créant ainsi une liaison forte avec la particule. Le choix du composé utilisé dans ces familles sera dicté par l'application envisagée ; par exemples, on choisira des composés comportant comme autres groupements réactifs :

- des groupements insaturés dans le cas d'un mélange avec des monomères appelés à polymériser



(matières plastiques, peintures...),

- des groupements hydroxyles dans le cas d'une incorporation au papier (alcool polyvinylique, résines cellulosiques...) ou d'une préparation cosmétique (polysilanol).

Un autre type d'application des substances talqueuses de l'invention consiste à fixer au moins un colorant sur les sites hydrophiles de surface en vue d'obtenir une charge minérale colorée ; le ou les colorants choisis le seront de façon à présenter une affinité avec les fonctions hydrophiles des substances talqueuses utilisées.

Une autre application consiste à fixer au moins un principe actif sur les sites hydrophiles de surface, en vue d'obtenir un produit actif ayant un support minéral. Ce procédé permet en particulier de préparer des produits pharmaceutiques ou cosmétologiques, dont le principe actif est véhiculé par un support minéral parfaitement accepté par les tissus vivants.

Une autre application consiste à fixer un oligomère ou polymère conducteur de l'électricité sur les sites hydrophiles de surface, en vue d'obtenir une substance minérale conductrice de l'électricité (en particulier : peinture ou matière plastique permettant l'écoulement des charges électrostatiques).

L'invention s'étend aux substances talqueuses obtenues après de tels traitements, se caractérisant par une structure interne des particules identique à celle du talc, avec en surface une ou des molécules fixées sur ses sites hydrophiles.

L'invention est illustrée par les exemples qui suivent en référence aux dessins annexés :

- les figures 1, 2, 3, 4, 5 et 6 sont des diagrammes comparatifs obtenus à l'exemple 1, respectivement spectre de diffraction des rayons X (figures 1, 2), spectre infrarouge (figures 3, 4, 5 : sur ces figures, on a porté en ordonnée l'absorbance en densité optique DO et en abscisse la longueur d'onde) et diagramme de distribution d'énergie d'adsorption de l'octane (figure 6),
- les figures 7a et 7b sont des schémas explicatifs de la structure interne et de la structure de surface de la substance talqueuse obtenue à l'exemple 1,
- la figure 8 est un diagramme fournissant les couples température/durée de traitement, obtenus à l'exemple 2,
- la figure 9 est un diagramme reliant l'indice de mouillabilité de Stevens (millijoule/m<sup>2</sup>) au rapport quantité de soude/surface de talc, pour les substances obtenues à l'exemple 5,
- la figure 10 est un diagramme reliant cet indice de mouillabilité au nombre de fonctions silanols obtenu par unité de surface dans le cas des substances de l'exemple 5 (ce nombre étant mesuré par spectroscopie infrarouge et représenté par l'amplitude en densité optique de la bande d'absorption à 3747 cm<sup>-1</sup>),
- les figures 11a et 11b sont des schémas explicatifs de la structure de surface, d'une part du talc initial, d'autre part de la substance talqueuse obtenue à l'exemple 5.

#### Exemple 1 Préparation d'une substance talqueuse hydrophile par voie thermique

##### Produit de départ

Le produit de départ utilisé est un mélange désigné "Luzenac 00" contenant 90 % de talc (silicate de magnésium hydraté), 8 % de chlorite (silicate de magnésium et d'aluminium hydraté), 1 % de dolomite (carbonate de calcium et de magnésium) et 1 % de divers. Les caractéristiques granulométriques de ce produit sont les suivantes : diamètre de coupure D99 = 50 microns, diamètre moyen D50 = 10 microns ; son indice Stevens de mouillabilité est de 40 mJ/m<sup>2</sup>, ce qui caractérise un produit hydrophobe.

Le spectre de diffraction de ce produit de départ est représenté à la figure 1 par le diagramme A ; on y reconnaît les pics caractéristiques du talc, de la chlorite et de la dolomite.

Le spectre infrarouge du produit est représenté à la figure 3 par le diagramme C.

Un diagramme de distribution d'énergie d'adsorption (calculé à partir de l'isotherme d'adsorption de l'octane à 70° C obtenu par chromatographie inverse en phase gazeuse puis traité selon la méthode de Rudzinski-Jagiello) est représenté à la figure 6 (courbe E). On observe un seul type de site d'adsorption faiblement peuplé, caractéristique du talc.

##### Préparation

Le produit de départ est disposé sans tassement dans une barquette de matériau réfractaire non polluant (fibres silico alumineuses). Cette barquette est placée pendant 30 minutes dans un four électrique à moufle à une température de 875° C. Le produit est ensuite refroidi à l'air libre jusqu'à 20° C.

### Caractérisation de la substance talqueuse obtenue

Les caractéristiques granulométriques sont inchangées par rapport à celles du produit de départ, ce qui montre que les particules ne sont pas géométriquement modifiées. L'analyse thermopondérale permettant de déterminer la composition minéralogique montre que l'on retrouve 90 % de talc, mais que la chlorite et la dolomite sont transformées.

Le spectre de diffraction de la substance talqueuse est représenté à la figure 2 par le diagramme B ; ce diagramme coïncide avec celui du produit de départ (A) à l'exception des pics de la chlorite et de la dolomite qui ont disparu (à noter que le pic de faible amplitude à 14,2 Å correspond au résidu de déshydratation de la chlorite). Ce diagramme caractérise la structure cristalline du talc, exempte d'enstatite. (A titre indicatif, les pics caractéristiques de l'enstatite ont été positionnés en ENS à la figure 2).

De façon analogue, le spectre infrarouge de la substance (diagramme D de la figure 4) caractérise une structure de talc pur, exempte d'enstatite.

A la figure 5 est fourni le diagramme infrarouge obtenu par soustraction du diagramme du talc initial (figure 3) au diagramme de la substance talqueuse obtenue (figure 4). Un agrandissement de la zone située aux environs de  $3800\text{ cm}^{-1}$  montre la présence d'un pic d'absorption à  $3747\text{ cm}^{-1}$  qui caractérise la présence de fonctions silanols.

Le diagramme de distribution d'énergie d'adsorption de la substance (diagramme F de la figure 6) présente une courbe bimodale, montrant la création d'au moins un nouveau type de site d'adsorption, les deux sites visibles étant fortement peuplés : la substance obtenue a donc des propriétés de surface radicalement différentes de celles du produit de départ.

L'indice de mouillabilité est de  $71,3\text{ mJ/m}^2$ , ce qui caractérise un produit très hydrophile, qui est immédiatement mouillé par l'eau.

Les résultats ci-dessus rapportés montrent que la substance talqueuse obtenue présente de façon inattendue, à la fois les deux caractéristiques suivantes :

- une structure cristalline interne identique à celle du talc,
- des propriétés d'hydrophilie s'opposant à l'hydrophobie naturelle du talc.

Des mesures de dureté montrent que la dureté de la substance talqueuse reste faible (de l'ordre de celle du talc) ; en outre, des essais en température montrent que la stabilité thermique du talc se retrouve et que les propriétés d'hydrophilie sont elles-mêmes thermostables.

De plus, la substance talqueuse a été soumise à diverses agressions chimiques en vue d'en caractériser la stabilité.

En particulier, elle a été immergée dans un bain agité constitué par des solutions acides (acide chlorhydrique, acide sulfurique) et des solutions basiques (soude). Après des actions, la substance talqueuse a été rincée à l'eau, séchée dans une étuve à  $120^\circ\text{C}$  et analysée. Les particules ont conservé la même structure, les feuillets de surface hydrophile n'ayant pas été affectés. De telles agressions ont été effectuées en variant les acides et les bases, leur concentration et les températures : on a pu constater, par comparaison, que la plage de stabilité de la substance talqueuse hydrophile de l'invention coïncide avec celle du talc initial.

L'interprétation de l'ensemble des résultats obtenus a permis de dessiner les schémas des figures 7a et 7b illustrant la structure interne et de surface de la substance. La figure 7a montre les tétraèdres d'oxyde de silicium qui constituent les feuillets internes de la substance : trois oxygènes  $O_1$ ,  $O_2$ ,  $O_3$  forment la base d'un tétraèdre située en surface du feuillet. Un oxygène  $O_4$  dans le plan inférieur forme le sommet opposé, un silicium étant positionné dans le tétraèdre. Ces feuillets internes sont liés entre eux par des forces de Van der Waals. La figure 7b montre un feuillet de surface d'une particule de la substance : certains tétraèdres sont inversés et présentent un sommet actif situé au niveau de la surface du feuillet, ce sommet étant constitué par un groupement hydroxyle OH lié au silicium du tétraèdre pour former une fonction silanol SiOH. Les feuillets de surface sont liés entre eux et aux feuillets internes par les mêmes forces de cohésion qui lient entre eux les feuillets internes (forces de Van der Waals).

### Exemple 2 Conditions de préparation par voie thermique

Dans cet exemple, le produit de départ est le même que précédemment et les conditions de température et de durée sont amenées à évoluer afin de définir la plage d'obtention d'une substance talqueuse analogue à celle obtenue à l'exemple 1.

On a dessiné à la figure 8 le diagramme obtenu : la zone hachurée Z de ce diagramme fournit les couples température/durée, qui permettent d'obtenir les modifications de surface précitées sans altérer la structure cristalline interne du talc. En conditions trop sévères (zone G située au-dessus de la zone

hachurée Z), le talc est transformé en enstatite avec perte de ses propriétés internes (notamment lamellarité et faible dureté) ; en conditions trop douces (zone K située au-dessous de la zone hachurée), l'énergie transmise est trop faible pour assurer le basculement des tétraèdres et conférer des propriétés d'hydrophilie de surface significatives ; pour des durées inférieures à 10 mn, l'homogénéité en température de l'échantillon n'est pas assurée de façon satisfaisante. Au-delà de deux heures, la durée n'a plus d'influence, le produit n'évoluant plus : en pratique, pour des raisons économiques, on se limitera à des durées inférieures à deux heures.

#### Exemple 3 Préparation par voie chimique au moyen d'un amorceur radicalaire.

Le produit de départ est le même que celui de l'exemple 1 et cinq échantillons sont traités avec des quantités différentes d'amorceur radicalaire constitué par le peroxyde de benzoyle.

Le talc de chaque échantillon est mis en suspension dans du tétrachlorure de carbone contenant pour 100 grammes de talc :

- échantillon 0 : absence d'amorceur,
- échantillon 1 : 0,4 g d'amorceur,
- échantillon 2 : 1,6 g,
- échantillon 3 : 6,5 g,
- échantillon 4 : 25,5 g.

Chaque mélange ainsi constitué est placé dans un réacteur étanche, soumis à une agitation pendant 12 heures à 130° C ; la température de décomposition de l'amorceur est de 71° C (température de demi-vie à 10 heures).

Cette température de 130° C a été choisie au terme de plusieurs essais ponctuels pour permettre la décomposition de l'amorceur et l'entretien de la réaction radicalaire.

Les produits obtenus sont refroidis, extraits des réacteurs, filtrés et lavés au tétrachlorure de carbone. Les poudres sont séchées à l'étuve pendant 24 heures à 100° C.

#### Caractérisation des substances obtenues

- granulométrie : inchangée,
- composition minéralogique par analyse thermopondérale : inchangée,
- spectre de diffraction : inchangé (strictement identique à celui du produit de départ, ce qui montre que, par voie chimique, les minéraux associés : chlorite, dolomite... sont conservés),
- spectre infrarouge : présence des bandes caractéristiques des minéraux de départ (talc, chlorite...) avec pour les échantillons 1 à 4 la large bande caractéristique de l'eau (montrant le caractère hygroscopique des substances obtenues, à l'exception de l'échantillon 0),
- indice Stevens de mouillabilité :
  - 40 mJ/m<sup>2</sup> pour l'échantillon 0,
  - 55 mJ/m<sup>2</sup> pour les échantillons 1 à 4,
- stabilité à l'égard des agents acides ou basiques : identique à celle du talc.

Ces résultats montrent que l'échantillon 0 n'a subi aucune modification significative, cependant que les autres échantillons soumis à la réaction radicalaire présentent à la fois les trois caractéristiques suivantes :

- structure cristalline interne identique à celle du talc,
- propriétés d'hydrophilie de surface,
- propriétés d'hygroscopie.

Les mesures de dureté et des essais en température montrent que l'on retrouve la faible dureté du talc et sa stabilité thermique.

L'interprétation des résultats permet d'avancer le mécanisme de modification de surface suivant : les radicaux engendrés dans le milieu ouvrent certaines liaisons siloxanes des feuillets de surface des particules et ces liaisons sont remplacées par des liaisons hydrophiles, notamment dans l'exemple concerne : SiCl, SiCl<sub>3</sub> et SiOH (par hydrolyse des précédentes).

#### Exemple 4 Préparation par voie chimique en utilisant d'autres amorceurs radicalaires.

La préparation de l'exemple 3 concernant l'échantillon 1 a été reprise avec les amorceurs suivants, dans le même solvant :

- 2-2', azobis (isobutyronitrile) de la famille diazo,
- produit commercial "PERKADOX 16S" (marque déposée par la Société "AKZO") de la famille des

carboperoxydes.

Les résultats sont identiques à ceux de l'exemple 3 et les substances obtenues se caractérisent par une structure cristalline interne type talc + chlorite, des propriétés d'hydrophilie de surface, un caractère hygroscopique et une stabilité identique à celle du talc initial.

5

Exemple 5 Préparation par voie chimique au moyen d'une base minérale.

#### Produit de départ

10 Le produit de départ utilisé est un mélange désigné "Steamic OOS" (marque déposée par la Société demanderesse) contenant 78 % de talc, 21 % de chlorite, et 1 % de dolomite. Les caractéristiques granulométriques de ce produit sont les suivantes : diamètre de coupure D99 = 10 microns, diamètre moyen D50 = 1,9 micron ; sa surface spécifique très élevée est de 12 m<sup>2</sup>/g ; son indice Stevens de mouillabilité est de 45 mJ/m<sup>2</sup>.

15

#### Préparation

Le produit de départ est mélangé dans une enceinte d'autoclave avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ; le rapport RP du nombre de moles d'hydroxyde à la surface des particules est amené à varier de 0 à 7.10<sup>-4</sup> mole/m<sup>2</sup>.

20

Chacune ces suspensions obtenues est traitée sous agitation dans l'autoclave dans les conditions suivantes :

25

- température : 160° C,
- pression obtenue dans l'autoclave : 6 bars,
- durée : 3 heures.

L'autoclave est ensuite refroidi jusqu'à la température ambiante et le milieu est filtré pour en séparer la phase solide, laquelle est lavée à l'acide chlorhydrique dilué (N/10), rincée à l'eau, puis séchée 24 heures à l'étuve à 120° C.

#### Caractéristiques des substances talqueuses obtenues

Les caractéristiques physiques (granulométrie, surface spécifique) des substances n'ont pas changées.

Le caractère d'hydrophilie a été caractérisé en mesurant l'indice de mouillabilité de Stevens, ce qui a permis de tracer la courbe de la figure 9 : la substance demeure hydrophobe jusqu'à des valeurs du rapport RP inférieures à 0,6.10<sup>-4</sup> mole/m<sup>2</sup> ; le caractère d'hydrophilie croît ensuite entre 0,6.10<sup>-4</sup> et 1,9.10<sup>-4</sup> mole/m<sup>2</sup> ; au-delà de cette valeur, la substance est totalement et immédiatement mouillée par l'eau (indice de Stevens égal à 71). On peut considérer que la substance possède des propriétés hydrophiles en surface au-delà d'un rapport RP égal à 10<sup>-4</sup> mole/m<sup>2</sup>.

35

Par ailleurs, le diagramme de distribution d'énergie d'absorption est identique à celui de la substance hydrophile de l'exemple 1. Le spectre de diffraction de ces substances talqueuses est identique à celui du produit de départ. Les spectres infrarouges sont semblables à celui du produit de départ, à l'exception du pic caractéristique des silanols à 3747 cm<sup>-1</sup> : l'amplitude de ce pic varie pour les substances talqueuses en fonction du rapport RP. Une mesure par spectroscopie infrarouge de l'amplitude de ce pic a permis de tracer le diagramme de la figure 10 reliant l'amplitude en densité optique DO et la mouillabilité. Les propriétés hydrophiles obtenues sont directement reliées au nombre de fonctions silanol formées au cours du procédé.

45

L'interprétation de l'ensemble des résultats obtenus a permis de dessiner les schémas des figures 11a et 11b. La figure 11a illustre en vue de dessus le réseau d'oxygènes de la surface du talc initial hydrophobe (réseau hexagonal classique). La figure 11b illustre la surface de la substance talqueuse hydrophile obtenue (RP > 10<sup>-4</sup> mole/m<sup>2</sup>). Les oxygènes O<sub>5</sub> et O<sub>6</sub> du talc initial ont respectivement été remplacés par les hydroxyles (OH)<sub>1</sub> et (OH)<sub>2</sub>. La substitution s'effectue grâce à l'ouverture de ponts siloxane, par le mécanisme réactionnel suivant :

50

étape en autoclave  $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv + \text{NaOH} \rightarrow \equiv \text{Si} - \text{ONa} + \text{HO} - \text{Si} \equiv$

55

neutralisation  $\equiv \text{Si} - \text{ONa} + \text{HCl} \rightarrow \equiv \text{Si} - \text{OH} + \text{NaCl}$

La stabilité des substances hydrophiles obtenues à cet exemple est identique à celle du talc initial. Les feuillets de surface pourvus des fonctions silanol sont liés aux feuillets intérieurs par des forces de Van der

Waals.

Exemple 6 Préparation analogue à celle de l'exemple 5 en faisant varier la température et la durée de traitement à l'autoclave.

5

Dans cet exemple, un produit de départ identique à celui de l'exemple 5 est soumis au même traitement avec un rapport  $RP = 2.10^{-4}$  mole/m<sup>2</sup>, en faisant varier d'une part la température entre 80° C et 300° C, d'autre part la durée du traitement à l'autoclave entre 45 minutes et 15 heures (expériences croisées).

10

Les résultats montrent que :

- en-dessous de 150° C, l'on obtient des indices de mouillabilité caractéristiques d'un produit hydrophobe ou moyennement hydrophobe (indice entre 45 et 55),
- au-dessus de 160° C, l'on obtient un indice égal à 71, caractéristique d'un produit stable hydrophile (la durée étant supérieure à 45 minutes, durée qui paraît constituer le minimum nécessaire à l'obtention d'une température homogène et à la mise en oeuvre de la réaction dans l'autoclave),
- entre 150° C et 160° C, l'indice varie en fonction de la durée et devient égal à 71 pour des durées supérieures à 5 heures.

15

En pratique, l'on se fixera à une température supérieure à 150° C (par exemple 160° C) pendant une durée supérieure à 45 minutes (par exemple 2 à 3 heures pour 160° C). Il est à noter que, au-dessous de 150° C, l'on obtient des substances ayant un certain caractère hydrophile grâce à des dépôts s'opérant sur les particules ; toutefois, ce caractère disparaît par lavage acide (dissolution des dépôts alcalins).

20

Exemple 7 Préparation par voie chimique au moyen d'une base organique.

25

Dans cet exemple, le produit de départ est identique à celui de l'exemple 6 et les conditions du traitement sont les suivantes :

- température = 160° C,
- durée = 3 heures,
- base = méthanolate de sodium en solution dans du méthanol,
- rapport  $RP = 2.10^{-4}$  mole/m<sup>2</sup>.

30

Après refroidissement, la phase solide est séparée par filtration et lavée au méthanol pour éliminer les réactifs en excès. La phase solide est ensuite neutralisée à l'acide chlorhydrique dilué (N/10), relavée à l'eau, puis séchée à l'étuve à 120° C pendant 12 heures.

La substance talqueuse obtenue est hydrophile (indice de Stevens égal à 71), stable et présente les mêmes caractéristiques que les substances hydrophiles conformes à l'invention obtenues aux exemples 5 ou 6.

35

Exemple 8 Traitement des substances obtenues par un chlorosilane

40

La substance talqueuse obtenue par voie thermique à l'exemple 1 est traitée de la façon suivante :

- mise en suspension de la substance dans un solvant (tétrahydrofurane),
- addition de 95 g de diméthylchlorosilane pour 100 g de substance talqueuse,
- agitation et maintien à la température de 40° C pendant 12 heures,
- filtration et lavage au tétrahydrofurane (THF) de la poudre obtenue,
- purification par extraction au "SOXHLET" (marque déposée) pendant 48 heures dans du THF,
- séchage pendant 24 heures à l'étuve à 100° C.

45

La substance talqueuse obtenue est ensuite caractérisée et les résultats montrent que des groupements Si H(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sont fixés sur les sites silanol de la substance hydrophile de départ :

- indice Stevens de mouillabilité : 27 mJ/m<sup>2</sup> (caractéristique d'un recouvrement des sites hydrophiles par des groupements très hydrophobes CH<sub>3</sub>),
- spectre infrarouge indiquant la présence de liaisons CH<sub>3</sub> (2 967 cm<sup>-1</sup>) et SiH (2 148 cm<sup>-1</sup>).

50

Les substances obtenues, mises en suspension dans les solvants habituels des chloro-silanes (tétrahydrofurane, acétone, éther) ne sont pas altérées et gardent leur nouvelle propriété de surface, ce qui démontre une liaison forte entre la substance talqueuse hydrophile de départ et les molécules greffées.

55

En outre, les greffons ne sont pas hydrolysés par l'eau.

Il est à noter que le traitement décrit au présent exemple sur la substance talqueuse hydrophile a été réalisé à titre comparatif sur du talc naturel hydrophobe et aucun greffage significatif n'a pu être obtenu.

Exemple 9 Traitement par un alcool

La procédure opératoire de l'exemple 8 a été reprise au moyen d'un alcool (isobutanol pur, température de traitement : 108° C, durée : 6 heures, solvant d'extraction : acétone) et a conduit à une substance talqueuse possédant en surface des groupements hydrophobes  $C(CH_3)_3$  fixés sur les sites silanol de la substance hydrophile de départ (fabriquée à l'exemple 1).

L'indice de mouillabilité est de 27 mJ/m<sup>2</sup> comme dans l'exemple précédent et le spectre infrarouge indique la présence de liaisons  $CH_3$  (2 967 cm<sup>-1</sup>).

Exemple 10 Traitement par un organosilane

Les substances talqueuses hydrophiles obtenues aux exemples 1 et 5 (RP =  $2.10^{-4}$  mole/m<sup>2</sup>) sont traitées au moyen d'un organosilane (tridécafluoro-1,1,2,2-tétrahydrooctyl 1-diméthylchlorosilane, noté  $C_6F_{13}$ ) selon le mode opératoire suivant :

- mise en suspension de la substance dans un solvant (tétrahydrofurane),
- addition de  $10^{-2}$  mole de  $C_6F_{13}$  pour 100 g de substance talqueuse,
- agitation et maintien à la température de 50° C pendant 5 heures,
- filtration et lavage au tétrahydrofurane (THF) de la poudre obtenue,
- purification par extraction au "SOXHLET" pendant 48 heures dans du THF,
- séchage pendant 24 heures à l'étuve à 100° C.

Les substances talqueuses présentent un indice de mouillabilité de 27 mJ/m<sup>2</sup> ; par spectroscopie de surface induite par photo-électron ("ESCA"), on observe la fixation en surface des particules, de groupements organiques fluorés.

Aucun greffage significatif de groupements fluorés ne peut être obtenu par un traitement analogue sur du talc naturel hydrophobe.

Exemple 11 Fixation d'un principe actif

Le mode opératoire de l'exemple 10 est mis en oeuvre sur les mêmes substances talqueuses hydrophiles en vue de réaliser un traitement au moyen de :

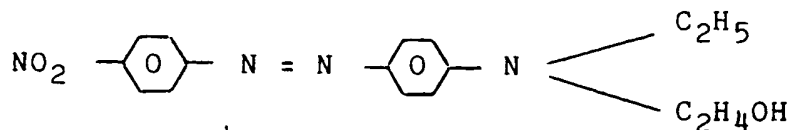
- (a) d'ascorbate de mono-méthylsilanetriol vendu par la Société "EXSYMOL" (Monaco), ou
- (b) d'hydroxyprolénate de mono-méthylsilanetriol vendu par la même société.

Les substances talqueuses obtenues sont analysées par spectroscopie infrarouge, et portent en surface des greffons possédant les groupements caractéristiques de l'ascorbate ( $C_6H_7O_5$ ) dans le cas (a) et de l'hydroxyprolénate ( $C_5H_8NO_2$ ) dans le cas (b).

Ces substances dotées de ces principes actifs peuvent être utilisées en cosmétique de soin (effet anti-âge de la peau).

Exemple 12 Fixation d'un colorant

Le mode opératoire de l'exemple 10 est mis en oeuvre sur les mêmes substances talqueuses hydrophiles en vue de réaliser un traitement au moyen de :



(nom commercial "RED1", marque déposée, commercialisé par la Société ALDRICH).

Les substances talqueuses obtenues sont rouges comme le colorant de base ayant servi au traitement. On obtient ainsi un pigment coloré facile à disperser, qui possède un pouvoir colorant plus fort, à quantité de colorant égale, et qui bénéficie de toutes les propriétés renforçantes des charges talqueuses. Cette substance peut en particulier être utilisée comme charge de papiers ou matières plastiques pour les teinter dans la masse.

**Revendications**

## EP 0 507 362 A1

1. Substance talqueuse constituée de particules de structure feuilletée, chaque particule comprenant des feuillets internes hydrophobes, possédant la structure cristalline du talc au niveau de chaque maille et liés entre eux par des forces de cohésion typiques du talc (forces de Van der Waals), ladite substance talqueuse étant caractérisée en ce que chaque particule comprend au moins un feuillet de surface hydrophile :
  - constitué par un réseau de tétraèdres d'oxyde de silicium, portant des sites hydrophiles,
  - et lié aux feuillets internes par des forces de même nature que les forces de cohésion existant entre lesdits feuillets internes.
2. Substance talqueuse selon la revendication 1, caractérisée en ce que les sites hydrophiles de chaque feuillet de surface sont constitués par des fonctions silanol SiOH.
3. Substance talqueuse selon la revendication 2, caractérisée en ce que chaque feuillet de surface est constitué par un réseau comportant :
  - des tétraèdres d'oxyde de silicium ayant un arrangement cristallin identique à celui du talc, la base inerte desdits tétraèdres formant la surface du feuillet,
  - des tétraèdres d'oxyde de silicium inversés par rapport aux précédents, lesdits tétraèdres inversés ayant un sommet actif situé au niveau de la surface du feuillet, formant une fonction silanol SiOH.
4. Substance talqueuse selon la revendication 1, caractérisée en ce que chaque feuillet de surface comprend des groupements siloxanes inertes caractéristiques du talc et des fonctions hydrophiles SiOH, SiX ou SiRX, où X est un halogène et R un chaînon organique.
5. Substance talqueuse selon la revendication 4, caractérisée en ce que chaque feuillet de surface est constitué par un réseau comportant :
  - des groupements siloxanes inertes de caractéristiques identiques à ceux présents dans le talc,
  - des fonctions silanols SiOH appariées deux par deux, provenant de l'ouverture de groupements siloxanes.
6. Substance talqueuse constituée de particules lamellaires, se caractérisant à la fois par :
  - un spectre de diffraction des rayons X, identique à celui du talc, exempt des pics caractéristiques de l'enstatite,
  - un spectre infrarouge identique à celui du talc, possédant en plus de faibles bandes caractéristiques de fonctions hydrophiles,
  - des isothermes d'adsorption de sonde polaire et/ou apolaire modifiées, induisant des diagrammes de distribution d'énergie de surface bimodale (méthode de Rudzinski-Jagiello),
  - un indice de mouillabilité (indice de Stevens) compris entre 50 et 71,3 (exprimé en mJ par m<sup>2</sup>),
  - une stabilité des particules en présence d'une solution acide et d'une solution basique identique à celle du talc.
7. Procédé de fabrication d'une substance talqueuse conforme à l'une des revendications 3 ou 6, consistant à chauffer des particules de talc, caractérisé en ce que l'on porte lesdites particules de talc à une température inférieure à 900° C dans des conditions propres à éviter la transformation du talc en enstatite et à opérer une modification de surface consistant en une substitution des groupements siloxanes inertes en silanols actifs.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'on porte lesdites particules de talc à une température comprise entre 800° C et 900° C pendant une durée au moins égale à 10 minutes de façon que le couple température/durée soit situé dans la zone hachurée Z du diagramme de la figure 8.
9. Procédé de fabrication d'une substance talqueuse conforme à l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce qu'il consiste :
  - à chauffer des particules de talc en autoclave à une température au moins égale à 150° C en présence d'eau et d'une base minérale soluble dans l'eau,
  - à maintenir le milieu réactionnel en température dans l'autoclave pendant une durée adaptée pour engendrer l'hydrolyse d'une proportion prédéterminée de groupements siloxanes présents en surface des particules de talc,

- après refroidissement, à filtrer le milieu réactionnel pour en séparer la phase solide.

**10. Procédé de fabrication selon la revendication 9, caractérisé en ce que :**

- l'on met en suspension les particules de talc dans une solution d'hydroxyde alcalin de façon que le rapport du nombre de moles d'hydroxyde à la surface des particules soit supérieur à  $10^{-4}$  mole/m<sup>2</sup>,
- l'on porte le milieu réactionnel ainsi obtenu à une température comprise entre 150° C et 300° C dans l'autoclave,
- l'on maintient le milieu à sa température dans l'autoclave pendant au moins 45 minutes,
- après filtration, l'on neutralise la phase solide par lavages au moyen d'une solution acide, puis d'une solution neutre, et on sèche la substance talqueuse obtenue.

**11. Procédé de fabrication d'une substance talqueuse conforme à l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce qu'il consiste :**

- à chauffer des particules de talc en autoclave à une température au moins égale à 150° C en présence d'une base organique,
- à maintenir le milieu réactionnel en température dans l'autoclave pendant une durée adaptée pour engendrer l'hydrolyse d'une proportion prédéterminée de groupements siloxanes présents en surface des particules de talc,
- après refroidissement, à mettre le milieu en présence d'une solution acide et à filtrer le milieu réactionnel pour en séparer la phase solide.

**12. Procédé de fabrication d'une substance talqueuse conforme à l'une des revendications 4 ou 6, caractérisé en ce que l'on met en suspension du talc en présence d'un amorceur radicalaire dans un milieu liquide solvant dudit amorceur et sécable par les radicaux produits par l'amorceur, dans des conditions propres à ouvrir des liaisons siloxanes en surface des particules et à les remplacer par des fonctions hydrophiles.**

**13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que :**

- l'on utilise un amorceur radicalaire constitué par au moins un des composés du groupe suivant : diazo, peroxyde, carboperoxyde, peracide, disulfure, thiourame, xanthogène, dérivé de tétraméthyléthane,
- l'on utilise comme solvant soit un composé organique halogéné ou un mélange de composés organiques halogénés, soit un tiers solvant contenant un thiol sécable par les radicaux produits par l'amorceur,
- l'on chauffe la suspension à une température au moins égale à la température de décomposition de l'amorceur radicalaire en vue d'entretenir la réaction radicalaire dans le milieu.

**14. Procédé de traitement d'une substance talqueuse conforme à l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, pour conférer à ladite substance une ou des propriétés de surface prédéterminées, caractérisé en ce que l'on fixe sur les sites hydrophiles de surface de la substance, des molécules ayant, d'une part, une fonction de fixation sur ces sites, et d'autre part, une ou des fonctions conférant la ou les propriétés désirées.**

**15. Procédé de traitement selon la revendication 14 en vue de conférer à la substance une réactivité de surface à l'égard d'une matrice organique déterminée, caractérisé en ce que l'on fixe sur les sites hydrophiles de surfaces, des molécules ayant une ou des fonctions qui possèdent une affinité avec la matrice organique précitée.**

**16. Procédé de traitement selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'on fixe sur les sites hydrophiles de surface constitués par les groupements silanol, des molécules des familles suivantes : époxy, isocyanate, acide organique, acide acrylique, alcool, chlorure d'acyle, anhydride, organosilane comprenant au moins un groupe hydrolysable.**

**17. Procédé de traitement selon la revendication 14 en vue d'obtenir une charge minérale colorée, caractérisé en ce que l'on fixe sur les sites hydrophiles de surface, au moins un colorant.**

**18. Procédé de traitement selon la revendication 14 en vue d'obtenir un produit actif ayant un support**



minéral, caractérisé en ce que l'on fixe sur les sites hydrophiles de surface, au moins un principe actif.

5 19. Procédé de traitement selon la revendication 14 en vue d'obtenir une substance minérale conductrice de l'électricité, caractérisé en ce que l'on fixe sur les sites hydrophiles de surface, un oligomère ou polymère conducteur de l'électricité.

10 20. Substance talqueuse traitée par le procédé conforme à l'une des revendications 14 à 19, présentant intérieurement la structure du talc et possédant en surface une ou des molécules fixées sur ses sites hydrophiles.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig 1

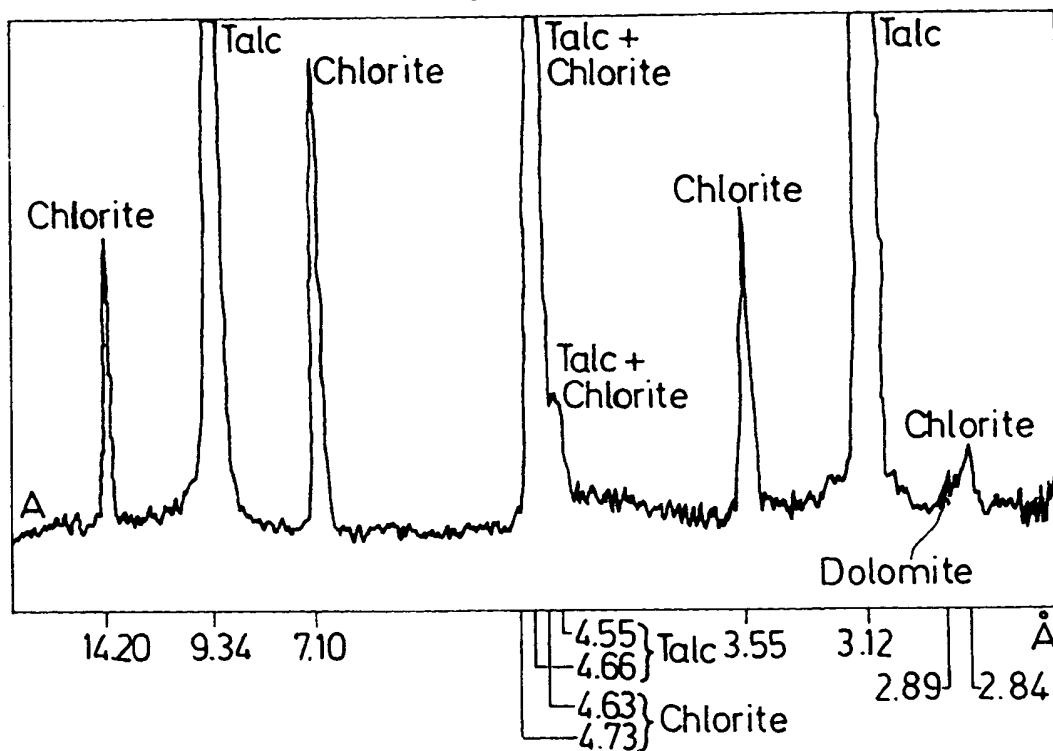
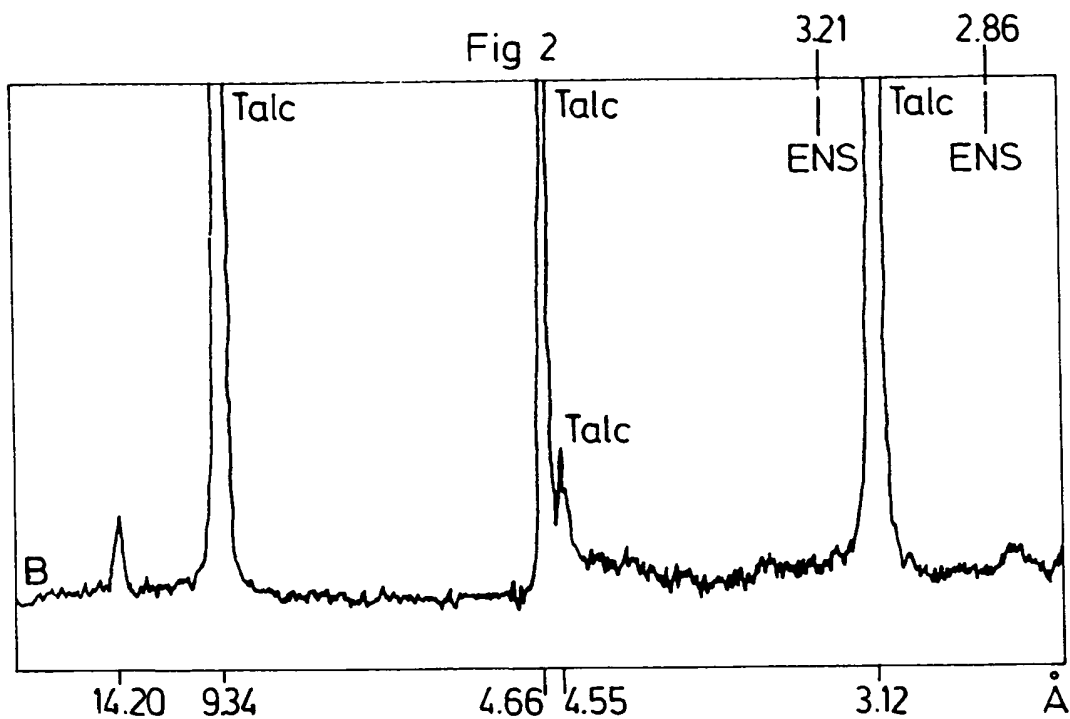


Fig 2



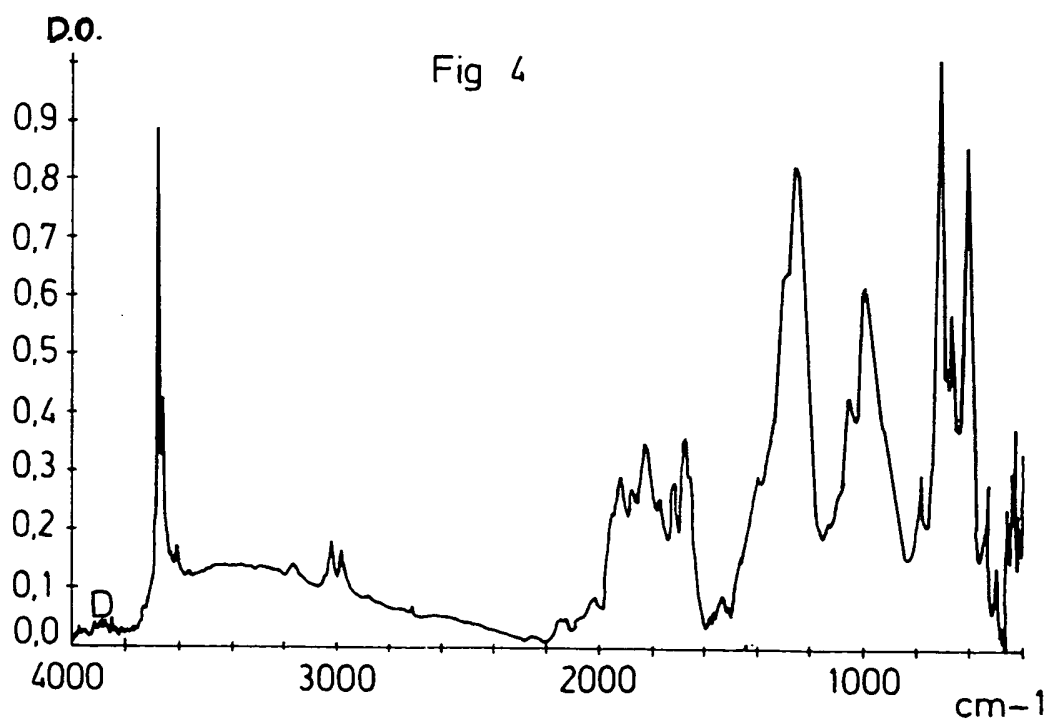
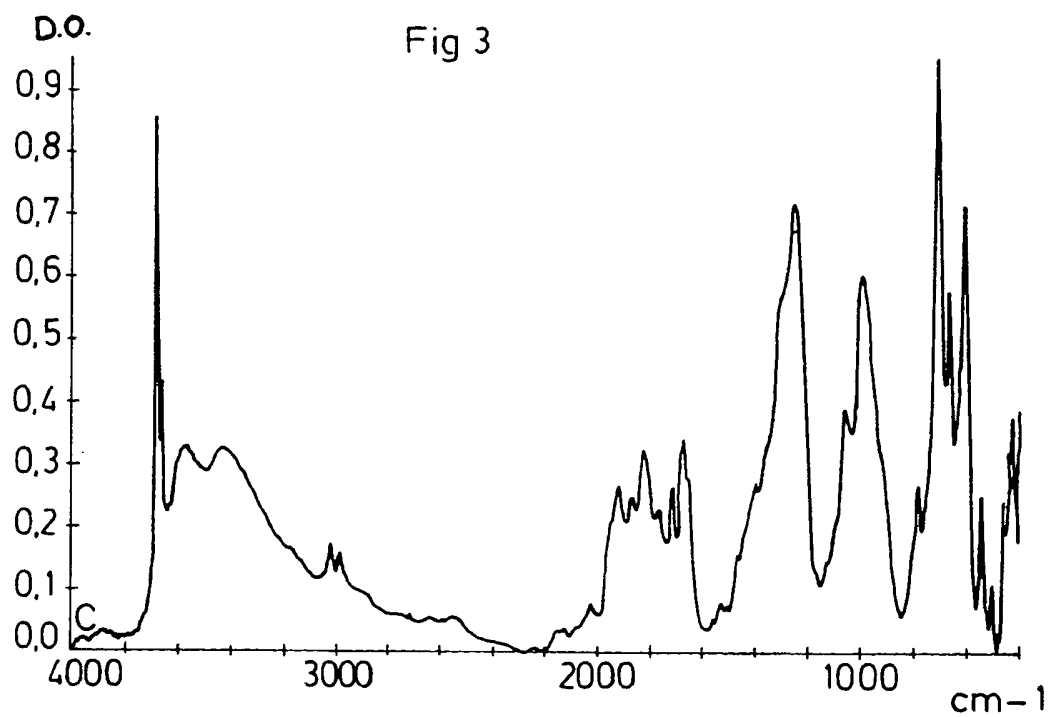


Fig 5

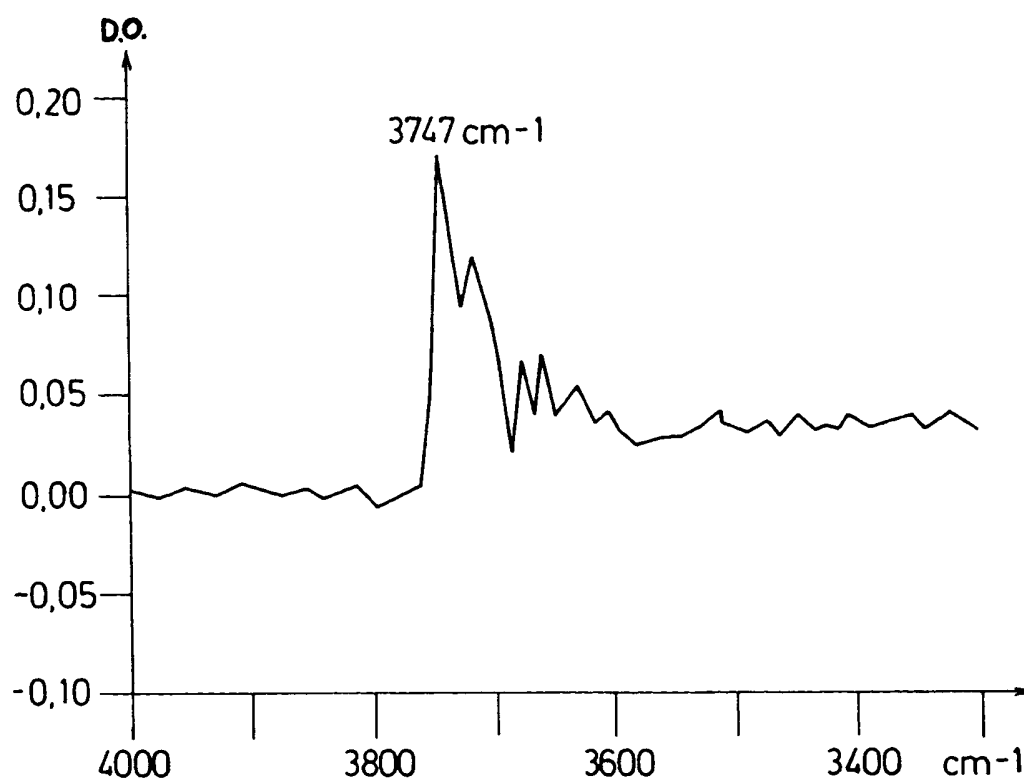


Fig 6

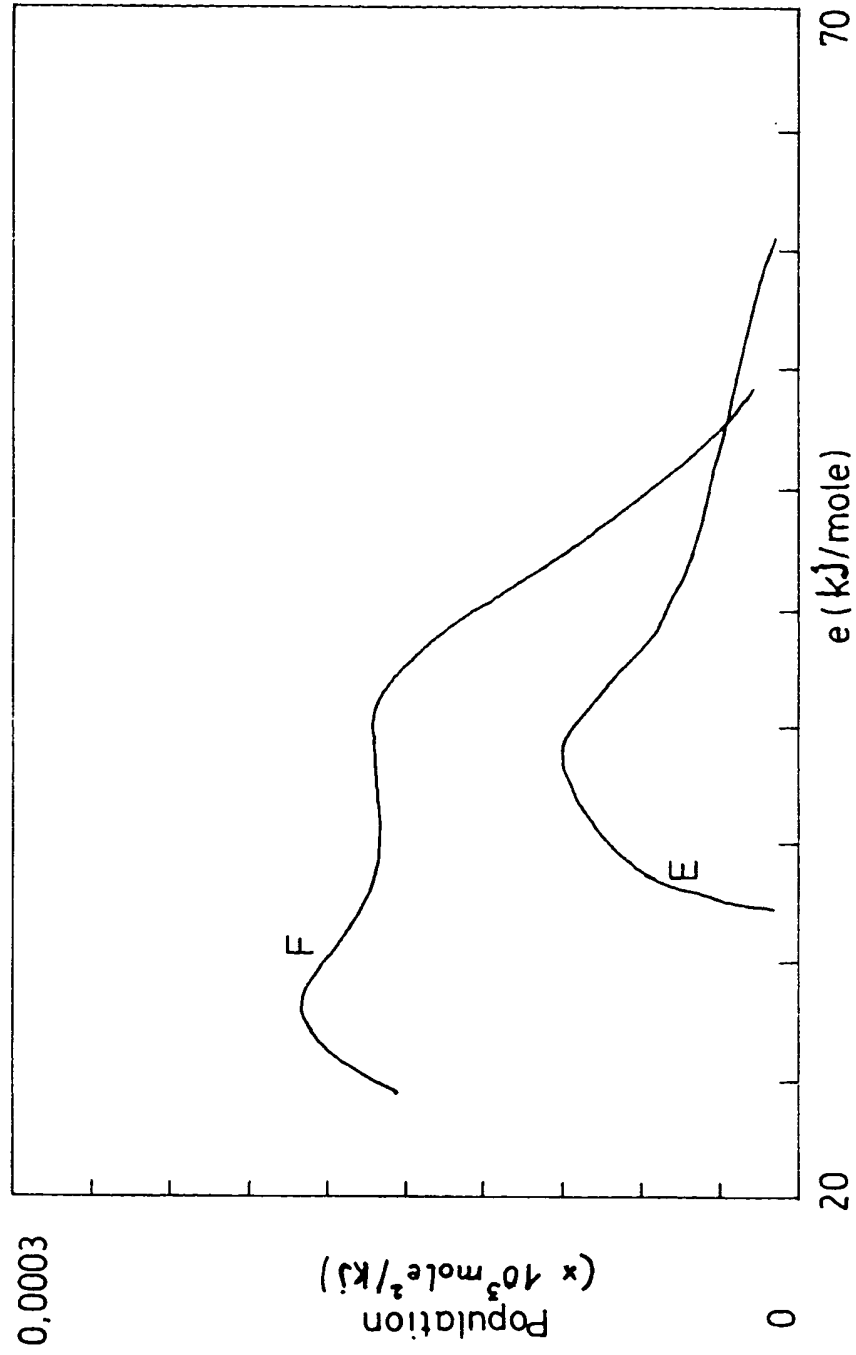


Fig 7a

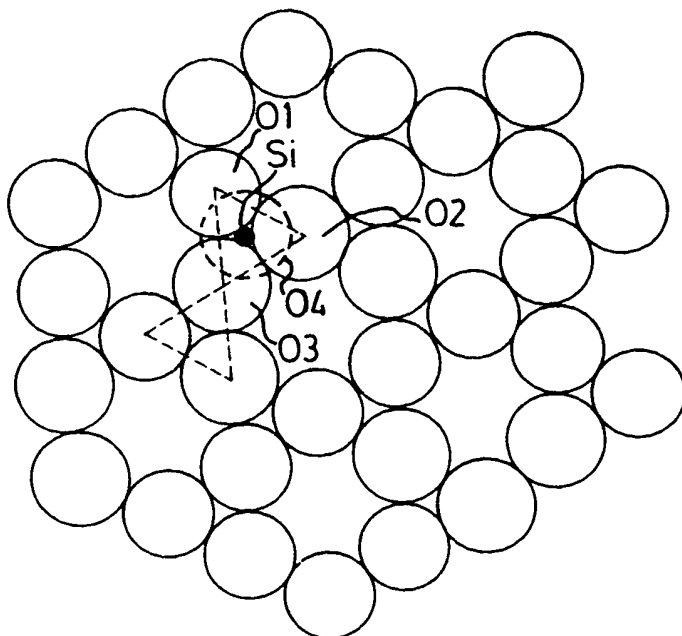
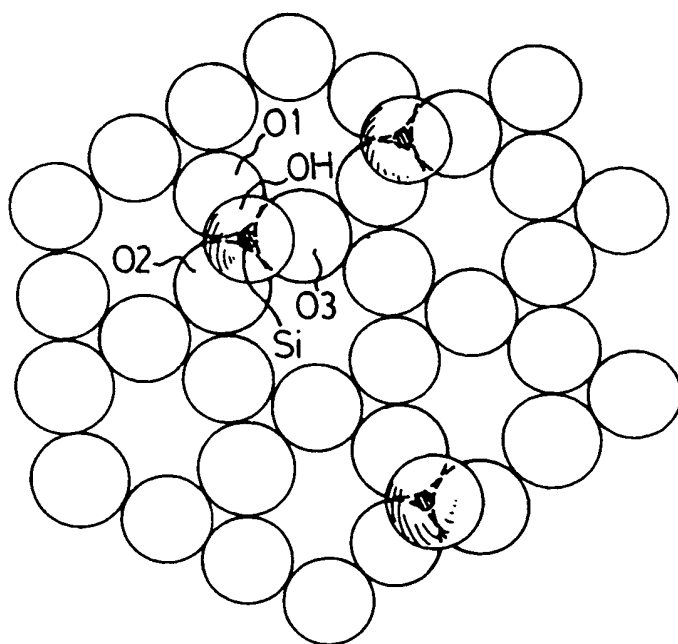


Fig 7b



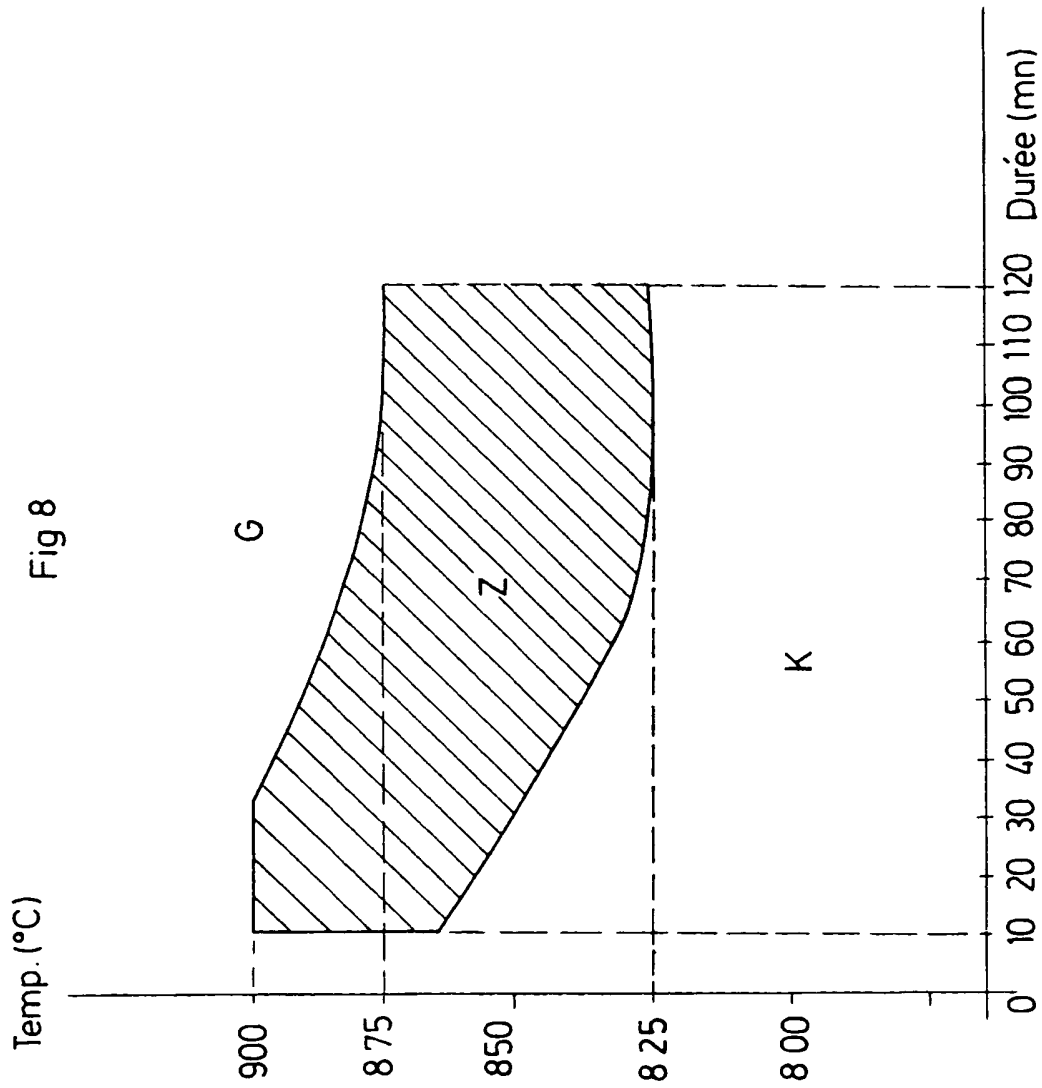


Fig 9

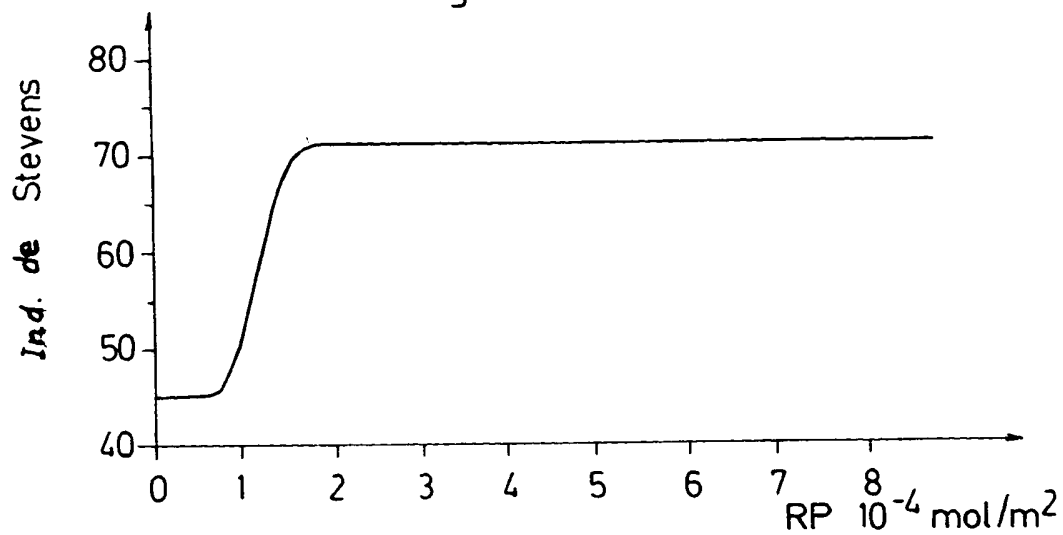


Fig 10

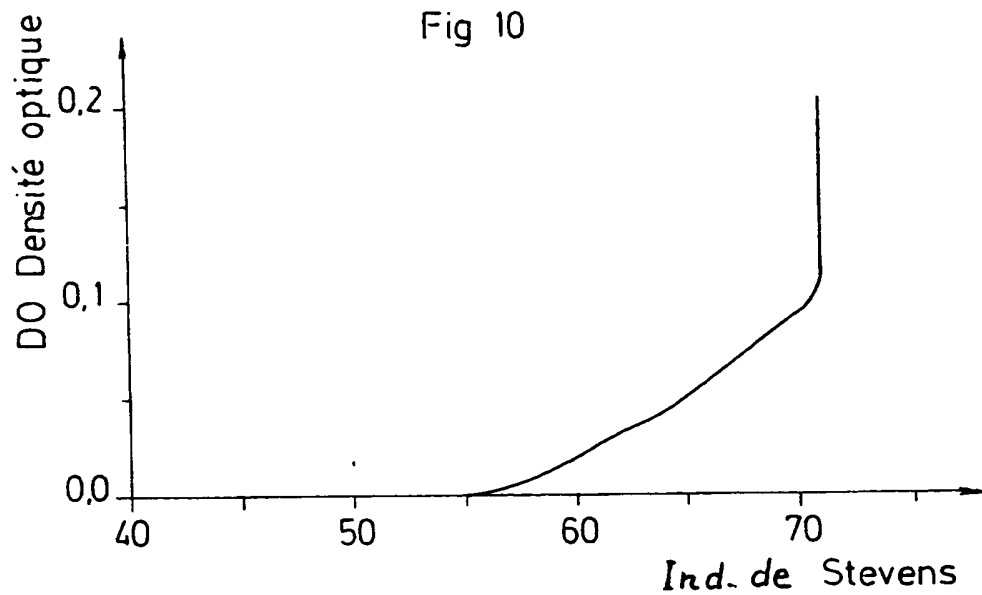




Fig 11a

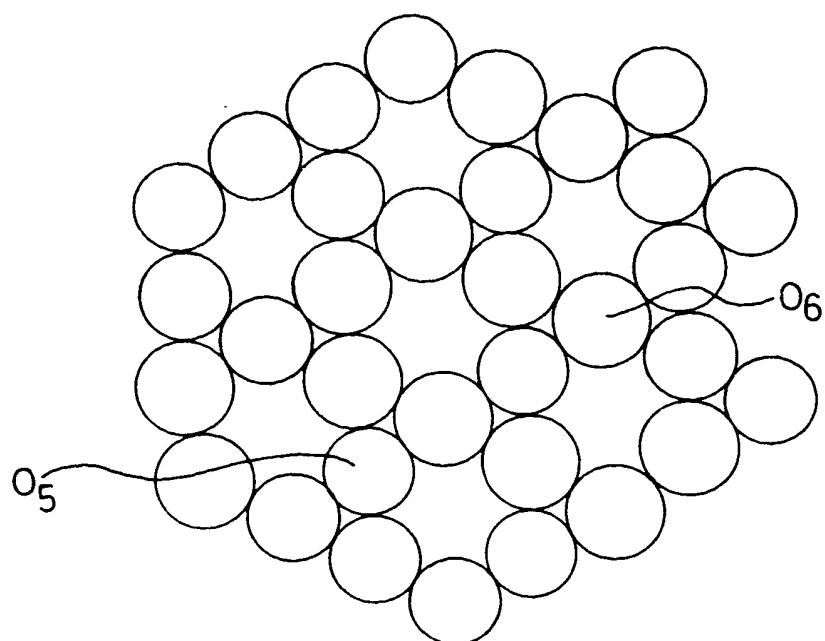
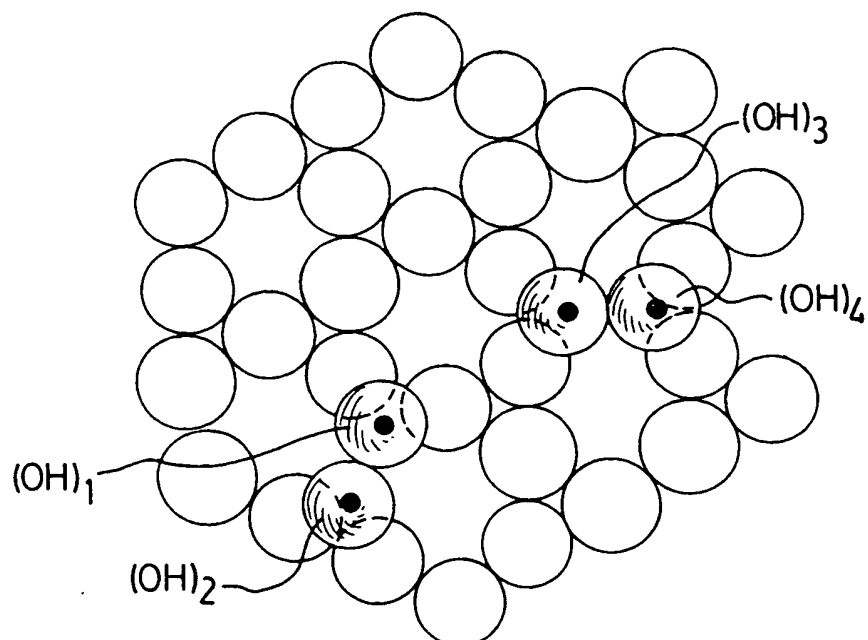


Fig 11b





Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 20 0508

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	GB-A-2 211 493 (ASADA MILL CO.) * page 5, ligne 6 - ligne 20 * ---	1	C09C1/28 C01B33/22
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 111, no. 26, 25 Décembre 1989, Columbus, Ohio, US; abstract no. 236090R, page 180 ; & JP-A-01131018 (ASADA SEIFUN K.K.) 23.05.1989 * abrégé * ---	1	
X	EP-A-0 050 936 (ENGLISH CLAYS LOVERING POCHIN & CO.) * page 2, ligne 12 - ligne 20; revendication 1 * ---	1	
A	FR-A-2 585 691 (TALCS DE LUZENAC) ---		
A	US-A-3 366 501 (R.S. LAMAR) ---		
A	GB-A-1 174 460 (GEORGIA KAOLIN CO.) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C09C C01B
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 15 JUIN 1992	Examinateur VAN BELLINGEN I.
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1500 (01.82) (P0402)

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 332 102  
A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 89103884.6

(51)

Int. Cl. 4: **D21H 1/22**

(22)

Anmeldetag: 06.03.89

(30)

Priorität: 07.03.88 DE 3807407

(71)

Anmelder: **Plüss-Staufer AG**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
13.09.89 Patentblatt 89/37

**CH-4665 Oftringen(CH)**

(84)

Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE**

(72)

Erfinder: **Kogler, Werner**  
**Feldstr. 49**  
**CH-4600 Ofen(CH)**

(74)

Vertreter: **Reinhard, Skuhra, Weise**  
**Leopoldstrasse 51**  
**D-8000 München 40(DE)**

(54)

**Pigment-Mischung für die Papierindustrie.**

(57)

Eine neue Pigment-Mischung, bestehend aus 40 - 80 Gew.% Calciumcarbonat und/oder Dolomit und 20 - 60 Gew. Talkum oder 20 - 60 Gew.% eines Talkum-Kaolin-Gemischs oder 20 - 60 Gew.% eines Talkum-Glimmer-Gemischs bringt wesentliche Verbesserungen bei der Anwendung in der Papierindustrie, insbesondere bei der Herstellung von leichtgewichtigen, gestrichenen Tiefdruckpapieren.

**EP 0 332 102 A2**

## Pigment-Mischung für die Papierindustrie

Die vorliegende Anmeldung betrifft eine Pigment-Mischung, enthaltend Calciumcarbonat und weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Pigment-Mischung und deren vorzugsweise Verwendung in der Papierindustrie, insbesondere für Streichmassen für Tiefdruckpapiere und Rollen-Offset-Papiere, insbesondere für leichtgewichtige gestrichene Tiefdruck- und Rollen-Offset-Papiere (LWC-Papiere).

5 Gestrichene Papiere sind mit einer Masse gestrichen, die im wesentlichen ein Bindemittel und ein Pigment in Form eines mineralischen Füllstoffs enthält. Eine Beschreibung der Bestandteile von Papierbeschichtungsmaterialien und ihre Anwendung ist z.B. im Buch von James P. Casey "Pulp and Paper Chemistry and Technology" Kapitel XIX, Bd. III (1961) gegeben.

10 In der Drucktechnik sind im wesentlichen drei verschiedene Verfahren bekannt, nämlich der Buchdruck, der Offsetdruck und der Tiefdruck.

Der Buchdruck ist ein sogenanntes Hochdruckverfahren. Wie beim Stempel steht die zu druckende Fläche erhaben in der Druckform. Mittels Walze wird die erhabene Bildfläche eingefärbt. Bei diesem Druckverfahren wird auch gestrichenes Papier verwendet, das Kaolin oder Calciumcarbonat enthält.

Der Offsetdruck ist ein sogenanntes Flachdruckverfahren, d.h. die druckenden und nichtdruckenden 15 Teile liegen in einer Ebene. Sie unterscheiden sich dadurch, daß die druckenden Teile Fett (d.h. Druckfarbe) annehmen und abgeben, Wasser jedoch abweisen, während die nichtdruckenden Teile Wasser festhalten, aber Fett (Farbe) abweisen. Der rotierende Druckzylinder passiert zuerst die wasserführende und dann die farbführende Walze. Er druckt jedoch nicht direkt auf das Papier, sondern auf ein über einen Zylinder gespanntes Gummituch. Erst von diesem nimmt das Papier, mittels Zylinder gegen den Gummizylinder 20 gedrückt, das Druckbild ab. Bei diesem Verfahren werden sowohl Kaolin als auch Calciumcarbonat als Streichpigmente verwendet.

Beim Tiefdruck liegen die druckenden Teile des Zylinders unter der polierten Oberfläche. Der Zylinder passiert zuerst die mit flüssiger Farbe gefüllte Wanne, dann den Rakel, ein Stahllineal, das die überschüssige Farbe wegnimmt, während die zum Druck bestimmte Farbe in Nöpfchen solange festgehalten wird, bis 25 diese von dem das Papier führenden Presseur überrollt und die Farbe dabei herausgesaugt wird.

Für den Tiefdruck wird als Streichpigment in der Praxis ganz überwiegend nur Kaolin verwendet. Die Verwendung von Kaolin als Streichpigment in Tiefdruckpapieren ist jedoch mit einer Reihe von Nachteilen verbunden, insbesondere

30 - Schlechtes rheologisches Verhalten; dadurch ist es nicht möglich, mit hohem Feststoffgehalt zu streichen, was hohe Energiekosten bei der Strichtrocknung bedingt. - Unwirtschaftlich, da kostengünstig.

Weiterhin wird nach dem Stande der Technik sogenannter "Superclay" als Streichpigment in Tiefdruckpapieren verwendet.

Bei Superclay handelt es sich um ein englisches Kaolin mit vergleichsweise grober Plättchenstruktur. Auf dem Markt sind zwei Qualitäten wie folgt:

35 Superclay M mit ca. 45 % < 2 µm Teilchen  
Superclay F mit ca. 65 % < 2 µm Teilchen.

Beide Qualitäten werden für Tiefdruckstreichfarben anteilmäßig von 50 - 100 % (100 % Pigment als Basisberechnung in Streichfarben) gemischt mit anderen Kaolinen eingesetzt.

Als Nachteile für Superclay gelten:

40 - schlechtes rheologisches Verhalten bei schnellaufenden Streichmaschinen  
- höherer Binderbedarf als feinere Kaoline  
- nur geringerer Feststoffgehalt fahrbar  
- geringe Glanzentwicklung.

Die Verwendung von Talkum als Streichpigment ist bereits untersucht worden. In Finnland wird z.B. 45 Talkum als Füllstoff in der Papierherstellung bereits seit den sechziger Jahren verwendet. Talkum ähnelt in seiner chemischen Struktur etwas dem Kaolin. Kaolin ist ein plättchenförmiges Aluminiumsilikat, Talkum ist auch ein plättchenförmiges Pigment, jedoch Magnesiumsilikat. Auch weichen die wichtigsten physikalischen Eigenschaften des Talkums nicht wesentlich von denen des Kaolins ab.

50 Aber auch Talkum weist eine Reihe von Nachteilen bei Einsatz in Papierstreichmassen auf: Wegen seiner chemischen Struktur ist Talkum hydrophob, was die Benetzung der Pigmentfläche in Dispergierungen erschwert und was auch eine gute Entlüftung in Dispergierungen voraussetzt. Auch setzt Talkum einen neuen Typ von Bindemitteln und eine andere Fahrweise in der Streichmaschine im Vergleich zu Kaolin voraus, damit Wasserretention, Luftgehalt und Rheologie keine größeren Probleme verursachen.

Aufgrund dieser Nachteile wurde auch bereits versucht, eine Pigment-Mischung aus Kaolin und Talkum in Streichmassen für Tiefdruckpapiere und Rollen-Offset-Papiere einzusetzen (s. Tappi Journal, Band 68,

Nr. 11, November 1985).

Für Tiefdruckpapiere bestehen die Mischungen aus 50 bis ca. 80 % Talkum und 50 - ca. 20 % feinem Kaolin mit 75 % < 2  $\mu\text{m}$  Teilchengröße. Es werden hierzu Bindemittel auf Acrylatbasis verwendet. Hinzu kommt ein Netzmittel für Talkum auf der Basis schaumarmer Tenside bzw. Polyethylenglykole.

5 Besondere Nachteile dieser Pigmentmischung sind:

- schlechtes rheologisches Verhalten auf schnellaufenden Streichmaschinen
- nur geringerer Feststoffgehalt fahrbar (52 % anstelle von 58 %)
- Rutsch- und Gleiteigenschaften der Papiere in der Druckmaschine sind zu hoch und problematisch.

10 Weiterhin wurde versucht, Calciumcarbonat als einziges Streichpigment in LWC-Tiefdruckpapieren einzusetzen.

Aus der DE-OS P 33 16 949.7 ist ein solches Streichpigment in Form von Calciumcarbonat bekannt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es durch Vermahlen und/oder Klassifizierung nach Teilchengröße aufbereitet ist, und

- a) 50 - 70 % an Teilchen kleiner als 1  $\mu\text{m}$ ,
- 15 b) weniger an 10 % an Teilchen kleiner 0,2  $\mu\text{m}$  und
- c) eine spezifische Oberfläche nach BET von kleiner als 10  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweist.

20 Dieses Streichpigment hat sich aber in der Praxis für die Verwendung im Tiefdruck nicht durchgesetzt, z.B. weil die Anzahl der "missing dots" gegenüber der vorliegenden Erfindung stark erhöht und der Glanz zu niedrig ist.

Darüber hinaus wird in der Literatur dem Fachmann sogar eindringlich davon abgeraten, Calciumcarbonat als Streichpigment in Tiefdruckpapieren zu verwenden, mit der Begründung, daß schlechte Druckresultate erzielt würden. Nur beispielsweise sei im folgenden auf zwei diesbezügliche Literaturstellen verwiesen:

25 1. "ECC International", Haus-Zeitschrift, 1981, "How developments in coating pigments affect paper printability" von Dr. Ken Beazley, Research and Development, Seiten 1 und 2: In dieser Veröffentlichung ist wörtlich ausgeführt, daß eine der "Lebensstatsachen" darin bestehe, daß gemahlenes Calciumcarbonat ein schlechteres Streichpigment für Tiefdruckpapiere sei als Kaolin. Auf Seite 2 wird nochmals darauf hingewiesen, daß Calciumcarbonat schlechte Bedruckbarkeit ergibt.

30 2. Tappi Coatings Proceedings 1979: "Possibilities and Limitations of High Solids Colours", Seite 39: Unter Punkt 4 "Zusammenfassung" Nr. 3 wird ausgeführt, daß die Druckqualität bei der Verwendung von gemahlenem Calciumcarbonat schlechter ist als bei der Verwendung von Kaolin bei gleicher und bei höherer Feststoffkonzentration.

35 Aus dem "Wochenblatt für Papierfabrikation", 107, Seiten 909 bis 914 (1979) Nr. 23/24 ist es bereits bekannt, Zusätze von 5 - 10 % Talkum zu Calciumcarbonat-Strichen zu verwenden, und zwar in Offsetpapieren.

Schließlich ist es aus Tappi Journal, Band 68, Nr. 11, November 1985 ebenfalls bereits bekannt, eine Mischung von 85 % Talkum und 15 % Calciumcarbonat als Pigment-Mischung einzusetzen.

40 Die Vermahlung und Aufbereitung von Talkum alleine zu Slurries ist durch starke Hydrophobie des Produktes sehr schwierig. Deshalb hat man nur für eine bessere Aufbereitung zur Erzielung höheren Feststoffes in der Slurry dem Talkum 15 %  $\text{CaCO}_3$  zugesetzt, nicht aber aus Gründen besserer Streichfarben. Diese Mischung mit 85 % Talkum und 15 %  $\text{CaCO}_3$  ergibt hinsichtlich Papiereigenschaften im Tiefdruck keine Vorteile gegenüber der Talkum/Kaolinmischung. Es besteht sogar die Gefahr, daß durch den weiterhin niedrigen Feststoffgehalt in der Streichfarbe (der rheologisch positive Einfluß von  $\text{CaCO}_3$  beginnt erst bei Zusätzen um 50 % und höher) der Papierglanz vermindert wird. Aufgrund zu hoher Rutsch- und Gleiteigenschaften dieser Strichoberfläche ist die Verarbeitbarkeit sehr problematisch.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine neue Pigmentmischung zu schaffen, insbesondere eine Pigment-Mischung zu schaffen, die es erlaubt, Streichmassen mit höherem Feststoffgehalt herzustellen, als dies mit Pigmenten oder Pigment-Mischungen nach dem Stande der Technik möglich ist.

50 Überraschenderweise wurde nunmehr nach jahrelangen, umfangreichen Reihenversuchen gefunden, daß entgegen der Meinung der Fachwelt doch Calciumcarbonat oder ein calciumcarbonathaltiges Pigment, insbesondere Dolomit unter bestimmten Voraussetzungen zur Lösung der vorstehenden Aufgabe eingesetzt werden kann.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Pigmentmischung Calciumcarbonat und 55 Talkum gleichzeitig enthält und diese Pigmentmischung dadurch gekennzeichnet ist, daß sie besteht aus 40 - 80 Gew.% Calciumcarbonat und/oder Dolomit und 20 - 60 Gew.% Talkum oder 20 - 60 Gew.% eines

Talkum-Kaolin-Gemischs mit einem Anteil von 50 - 80 Gew.% Talkum in diesem Talkum-Kaolin-Gemisch oder 20 - 60 Gew.% eines Talkum-Glimmer-Gemischs mit einem Anteil von 50 - 80 Gew.% Talkum in diesem Talkum-Glimmer-Gemisch, wobei das Talkum jeweils folgende Kornverteilung aufweist:

- a) 98 - 100 % an Teilchen < 20  $\mu\text{m}$
- b) 25 - 70 % an Teilchen < 2  $\mu\text{m}$
- c) 12 - 40 % an Teilchen < 1  $\mu\text{m}$
- d) 0,1 - 12 % an Teilchen < 2  $\mu\text{m}$

jeweils eines entsprechenden sphärischen Durchmessers.

Es hat sich gezeigt, daß gerade die erfindungsgemäße Kombination der vorstehenden Merkmale, d.h. die Kombination der verwendeten Pigmente, kombiniert mit den ganz bestimmten gewichtsprozentualen Zusammensetzungen und diese wiederum kombiniert mit der ganz bestimmten Kornverteilung des Talkums zu hervorragenden, nichtvorhersehbaren guten Effekten bei der Anwendung führt.

Der Einfachheit halber werden im folgenden die drei Pigmente Talkum und/oder Kaolin und/oder Glimmer als "Hydrosilikate" bezeichnet, einfach um zu vermeiden, daß bei der folgenden Beschreibung immer wieder diese drei Ausdrücke wiederholt werden müssen.

Vorteilhaft ist eine Pigmentmischung aus 80 Gew.% Calciumcarbonat oder Dolomit und 20 Gew.% Talkum.

Weiterhin vorteilhaft sind Pigmentmischungen, die aus 70 Gew.% Calciumcarbonat bzw. Dolomit und 30 Gew.% eines oder mehrerer Hydrosilikate oder 50 - 60 Gew.% Calciumcarbonat bzw. Dolomit und 40 - 50 Gew.% eines oder mehrerer Hydrosilikate bestehen.

Besonders vorteilhaft sind Pigmentmischungen, die aus 52 Gew.% Calciumcarbonat bzw. Dolomit und 48 Gew.% eines oder mehrerer Hydrosilikate bestehen.

Weiterhin besonders vorteilhaft sind Pigmentmischungen, die aus 53 Gew.% Calciumcarbonat bzw. Dolomit und 47 Gew.% eines oder mehrerer Hydrosilikate oder 54 Gew.% Calciumcarbonat bzw. Dolomit und 46 Gew.% eines oder mehrerer Hydrosilikate bestehen.

Besonders vorteilhaft sind auch Pigmentmischungen, die aus 45 Gew.% Calciumcarbonat bzw. Dolomit und 55 Gew.% eines oder mehrerer Hydrosilikate oder aus 50 Gew.% Calciumcarbonat bzw. Dolomit und 50 Gew.% eines oder mehrerer Hydrosilikate bestehen.

Vorteilhaft ist eine Pigmentmischung, bei welcher das Calciumcarbonat oder der Dolomit folgende Kornverteilung aufweist

- a) 95 - 100 % an Teilchen < 10  $\mu\text{m}$
- b) 60 - 98 % an Teilchen < 2  $\mu\text{m}$
- c) 15 - 80 % an Teilchen < 1  $\mu\text{m}$
- d) 0,1 - 20 % an Teilchen < 0,2  $\mu\text{m}$ ,

jeweils eines entsprechenden sphärischen Durchmessers.

Vorteilhaft ist weiterhin eine Pigmentmischung, bei der das Calciumcarbonat oder der Dolomit folgende Kornverteilung aufweist

- a) 95 - 100 % an Teilchen < 10  $\mu\text{m}$
- b) 70 - 96 % an Teilchen < 2  $\mu\text{m}$
- c) 20 - 75 % an Teilchen < 1  $\mu\text{m}$
- d) 2 - 17 % an Teilchen < 0,2  $\mu\text{m}$ ,

jeweils eines entsprechenden sphärischen Durchmessers.

Besonders vorteilhaft ist eine Pigmentmischung, bei der das Calciumcarbonat oder der Dolomit folgende Kornverteilung aufweist

- a) 96 - 100 % an Teilchen < 10  $\mu\text{m}$
- b) 80 - 94 % an Teilchen < 2  $\mu\text{m}$
- c) 35 - 70 % an Teilchen < 1  $\mu\text{m}$
- d) 5 - 15 % an Teilchen < 0,2  $\mu\text{m}$ ,

jeweils eines entsprechenden sphärischen Durchmessers.

Besonders vorteilhaft ist eine Pigmentmischung, bei der das Calciumcarbonat oder der Dolomit folgende Kornverteilung aufweist

- a) 97 - 100 % an Teilchen < 10  $\mu\text{m}$
- b) 85 - 92 % an Teilchen < 2  $\mu\text{m}$
- c) 45 - 65 % an Teilchen < 1  $\mu\text{m}$
- d) 7 - 12 % an Teilchen < 0,2  $\mu\text{m}$ ,

jeweils eines entsprechenden sphärischen Durchmessers.

Ganz hervorragende Ergebnisse werden erzielt, wenn das Calciumcarbonat oder der Dolomit folgende Kornverteilung aufweist

- a) 99 % an Teilchen < 10  $\mu\text{m}$
- b) 90 % an Teilchen < 2  $\mu\text{m}$
- c) 60 % an Teilchen < 1  $\mu\text{m}$
- d) 10 % an Teilchen < 0,2  $\mu\text{m}$ ,

5 jeweils eines entsprechenden sphärischen Durchmessers.

Besonders vorteilhaft ist eine Pigmentmischung, bei der der Glimmer folgende Kornverteilung aufweist

- a) 98 - 100 % an Teilchen < 20  $\mu\text{m}$
- b) 25 - 70 % an Teilchen < 2  $\mu\text{m}$
- c) 12 - 40 % an Teilchen < 1  $\mu\text{m}$
- d) 0,1 - 12 % an Teilchen < 0,2  $\mu\text{m}$ ,

10 jeweils eines entsprechenden sphärischen Durchmessers.

Besonders vorteilhaft ist auch eine Pigmentmischung, bei der das Talkum folgende Kornverteilung aufweist

- a) 98 - 100 % an Teilchen < 20  $\mu\text{m}$
- b) 40 - 58 % an Teilchen < 2  $\mu\text{m}$
- c) 20 - 34 % an Teilchen < 1  $\mu\text{m}$
- d) 0,1 - 5 % an Teilchen < 0,2  $\mu\text{m}$ ,

15 jeweils eines entsprechenden sphärischen Durchmessers.

Ganz hervorragende Eigenschaften werden erzielt, wenn das Talkum folgende Kornverteilungen auf-

20 weist

- a) 98 % an Teilchen < 20  $\mu\text{m}$
- b) 50 % an Teilchen < 2  $\mu\text{m}$
- c) 25 % an Teilchen < 1  $\mu\text{m}$
- d) 2 % an Teilchen < 0,2  $\mu\text{m}$ ,

25 jeweils eines entsprechenden sphärischen Durchmessers.

Vorteilhaft ist auch eine Pigmentmischung, bei der das Kaolin folgende Kornverteilung aufweist

- a) 90 - 100 % an Teilchen < 20  $\mu\text{m}$
- b) 20 - 93 % an Teilchen < 2  $\mu\text{m}$
- c) 10 - 60 % an Teilchen < 1  $\mu\text{m}$
- d) 0,1 - 10 % an Teilchen < 0,2  $\mu\text{m}$ ,

30 jeweils eines entsprechenden sphärischen Durchmessers.

Besonders vorteilhaft ist eine Pigmentmischung, bei der das Kaolin folgende Kornverteilung aufweist

- a) 95 - 100 % an Teilchen < 20  $\mu\text{m}$
- b) 55 - 85 % an Teilchen < 2  $\mu\text{m}$
- c) 30 - 54 % an Teilchen < 1  $\mu\text{m}$
- d) 2 - 7 % an Teilchen < 0,2  $\mu\text{m}$ ,

35 jeweils eines entsprechenden sphärischen Durchmessers.

Ganz hervorragende Eigenschaften werden erzielt, wenn das Kaolin folgende Kornverteilung aufweist

- a) 100 % an Teilchen < 20  $\mu\text{m}$
- b) 80 % an Teilchen < 2  $\mu\text{m}$
- c) 51 % an Teilchen < 1  $\mu\text{m}$
- d) 4 % an Teilchen < 0,2  $\mu\text{m}$ ,

40 jeweils eines entsprechenden sphärischen Durchmessers.

Vorteilhafterweise können solche Calciumcarbonate bzw. Dolomite eingesetzt werden, die eine spezifische Oberfläche nach BET im Bereich von 3 - 18  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweisen.

45 Noch bessere Ergebnisse werden erzielt, wenn die spezifische Oberfläche nach BET des Calciumcarbonats bzw. des Dolomits im Bereich von 6 - 15  $\text{m}^2/\text{g}$  liegt. Noch bessere Ergebnisse werden erzielt, wenn die spezifische Oberfläche nach BET des Calciumcarbonats bzw. des Dolomits im Bereich von 8 - 12  $\text{m}^2/\text{g}$  liegt. Hervorragende Eigenschaften werden erzielt, wenn die spezifische Oberfläche nach BET des Calciumcarbonats bzw. des Dolomits 10  $\text{m}^2/\text{g}$  beträgt.

50 Vorteilhafterweise können solche Hydrosilikate eingesetzt werden, die eine spezifische Oberfläche nach BET im Bereich von 5 - 16  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweisen.

Noch bessere Ergebnisse werden erzielt, wenn die spezifische Oberfläche nach BET des Hydrosilikats im Bereich von 7 - 15  $\text{m}^2/\text{g}$  liegt. Noch bessere Ergebnisse werden erzielt, wenn die spezifische Oberfläche nach BET des Hydrosilikats im Bereich von 10 - 13  $\text{m}^2/\text{g}$  liegt. Hervorragende Eigenschaften werden erzielt, wenn die spezifische Oberfläche nach BET des Hydrosilikats 12  $\text{m}^2/\text{g}$  beträgt.

55 Vorzugsweise Pigmentmischungen, die aus drei Mineralien bestehen, haben folgende Zusammensetzungen:

50 - 60 Gew.% Calciumcarbonat oder calciumcarbonathaltiges Mineral, insbesondere Dolomit,

20 - 30 Gew.% Talkum und

20 - 30 Gew.% Kaolin

oder

5 50 Gew.% Calciumcarbonat oder carbonathaltiges Mineral, insbesondere Dolomit

25 Gew.% Talkum und

25 Gew.% Kaolin.

Die erfindungsgemäße Pigmentmischung kann insbesondere für Tiefdruckpapiere verwendet werden. Letztere bestehen im wesentlichen aus einer Rohpapierbahn, auf welcher der Strich maschinell aufgebracht ist. Dieser Strich besteht im wesentlichen aus der erfindungsgemäßen Pigmentmischung und Wasser, 10 Dispergiermittel, Netzmittel, Bindemittel und Hilfsmittel. Es liegt im Können des Durchschnittsfachmanns, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Pigmentmischung zusammen mit den übrigen vorgenannten Bestandteile, das Tiefdruckpapier herzustellen. Analoges gilt für die Herstellung anderer technischer Produkte, in welchen die erfindungsgemäße Pigmentmischung einsetzbar ist, z.B. für andere Papiere, wie z.B. Rollen-

15 Offset-Papiere.

Netzmittel, also Tenside (schaumarm) und Polyäthylenglykol sind dem Durchschnittsfachmann in der Papierindustrie durchaus ein Begriff. Solche Produkte sind unter Handelsnamen wie Plastigen T (BASF) oder PEG 4000, PEG 2000 (HOECHST) in der Papierindustrie schon seit Jahren im Einsatz.

Als Netzmittel (insbesondere wegen des Talkums) werden erfindungsgemäß vorzugsweise wäßrige 20 Lösungen schaumarmer Tenside oder Polyäthylenglykole eingesetzt. Diese Netzmitteln sind dem Fachmann an sich bekannt.

Vorzugsweise werden 0,5 - 1,5 Gew.% Netzmitteln, bezogen auf den Gehalt an Hydrosilikat verwendet.

Als Dispergiermittel werden erfindungsgemäß vorzugsweise wäßrige Lösungen von Natrium-polyacrylat oder  $\text{NH}_4$ -polyacrylat mit einem Feststoffgehalt von ca. 40 Gew.% eingesetzt. Diese Dispergiermittel sind 25 dem Fachmann an sich bekannt. Vorzugsweise werden 0,1 - 0,3 Gew.% Dispergiermittel, bezogen auf den Gehalt an Hydrosilikat verwendet.

Vorzugsweise enthält die Pigmentmischung insbesondere bei Verwendung in Tiefdruckpapierstreichmassen noch zusätzlich 4 - 6 Gew.% Bindemittel, bezogen auf den Gehalt an der gesamten Pigmentmischung. Besonders vorteilhaft ist ein Zusatz eines acrylsäurehaltigen Mischpolymerisats (selbstverdickend) 30 in einer Menge von 5 Gew.% bezogen auf den Gehalt an der gesamten Pigmentmischung.

Vorzugsweise enthält die Pigmentmischung insbesondere bei Verwendung in Tiefdruckpapierstreichmassen zusätzlich noch 0,1 - 1,2 Gew.% Natrium- oder Calciumstearat, bezogen auf den Gehalt an der gesamten Pigmentmischung, beispielsweise 0,8 Gew.% Calciumstearat oder 0,4 Gew.% Natriumstearat.

Die erfindungsgemäße Pigmentmischung kann vorzugsweise in einer Streichmasse für die Papierindustrie, besonders für Tiefdruckpapier, eingesetzt werden, wobei diese Streichmasse besteht aus 40-80 Gew.% Calciumcarbonat oder Dolomit, 20 - 60 Gew.% eines oder mehrerer Hydrosilikate und zusätzlich 4 - 6 Gew.% Bindemittel bezogen auf den Gehalt des Gesamtpigments, 0,1 - 0,3 Gew.% Dispergiermittel, bezogen auf den Gehalt an Hydrosilikat, 0,5 - 1,5 Gew.% Netzmitteln, bezogen auf den Gehalt an Hydrosilikat, 0,1 - 1,2 Gew.% Na- oder Castearat, bezogen auf den Gehalt des Gesamtpigments und soviel 40 Wasser, daß ein Feststoffgehalt von 50 bis 65 Gew.% vorliegt.

Weiterhin kann die erfindungsgemäße Pigmentmischung vorteilhaft in Farben und Lacken sowie in Kunststoffen, jeweils insbesondere als Füllstoff verwendet werden.

Die Messung der spezifischen Oberfläche erfolgte nach BET entsprechend DIN 66132. Die bis zur Gewichtskonstanz bei 105 °C vorgetrocknete Probe wurde im Thermostaten bei 250 °C unter Stickstoffspülung während 1 Stunde ausgeheizt. Die Messung erfolgte mit Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) als Messgas unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff. 45

Die in der vorstehend offenbarten Lösung der gestellten Aufgabe enthaltenen Fachausdrücke werden im folgenden unter Verwendung von der Fachwelt bekannten Begriffen und der Fachwelt ohne weiteres zugänglichen Literaturstellen definiert:

50 Alle in der vorliegenden Patentanmeldung genannten Feinheitseigenschaften der erfindungsgemäß hergestellten Produkte wurden durch Sedimentationsanalyse im Schwerfeld mit dem SEDIGRAPH 5000 der Firma Micromeritics, U.S.A., bestimmt. Dieses Gerät ist dem Durchschnittsfachmann bekannt und wird weltweit zur Bestimmung der Feinheit von Füllstoffen und Pigmenten verwendet. Die Messung erfolgte in einer 0,1 Gew.%igen, wäßrigen  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lösung. Die Dispergierung der Proben wurde mittels Schnellrührer und Ultraschall vorgenommen. 55

Die gemessene Teilchenverteilung wird auf dem X-Y-Schreiber als Durchgangs-Summenkurve dargestellt (s. z.B. Belger, P., Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farben-Chemiker, XVII. FATIPEC-Kongreß, Lugano, 23. bis 28. September 1984), wobei auf der X-Achse der Teilchendurchmesser eines



entsprechenden sphärischen Durchmessers und auf der Y-Achse der Anteil an Teilchen in Gew.% aufgetragen wird.

Die vorstehend definierten Feinheitsmerkmale wurden aus den mit dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhaltenen Kurven abgelesen bzw. errechnet.

5 Zu den vorstehenden Definitionen siehe auch Belger, P. Schweizerische Vereinigung der Lack- und FarbeChemiker, XVII. FATIPEC-Kongreß, Lugano, 23. bis 28. September 1984).

Im folgenden werden vorzugsweise Mischungsverhältnisse von Calciumcarbonat und Talkum und deren jeweilige Vorteile offenbart, wobei die Prozentangaben jeweils in Gewichtsprozent sind:

10	80 % $\text{CaCO}_3$	gute Rheologie, Feststoffgehalt
	20 % Talkum	extrem hoch (65 Gew.%);
15	70 % $\text{CaCO}_3$	gute Rheologie, Feststoffgehalt
	30 % Talkum	sehr hoch (63 Gew.%), Glanz
		steigt, missing dots
20		vermindert;
	60 % $\text{CaCO}_3$	gute Rheologie, Glanz steigt,
25	40 % Talkum	hoher Feststoffgehalt (61 Gew.%),
		missing dots weiter vermindert;
	50 % $\text{CaCO}_3$	Glanz steigt, guter Feststoffge-
	50 % Talkum	halt (59 Gew.%), sehr wenige
30		missing dots.

Talkum ist ein Magnesiumsilikat mit im wesentlichen gleicher Zusammensetzung wie Speckstein, d.h. ein Phyllosilikat der Formel  $\text{Mg}_3((\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10}))$ . Es bildet durchsichtige bis undurchsichtige, farblose  
35 Massen mit einer Dichte von 2,7 und einer Härte von 1, die aus blättrig-kristallinen, schuppigen, perlmutt-glänzenden, glimmerartigen Aggregaten bestehen.

Eine typische Talkum-Masse, wie sie erfindungsgemäß vorzugsweise eingesetzt werden kann, besteht aus 96 - 98 Gew.%  $3 \text{MgO} \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und 2 - 4 Gew.%  $\text{MgCO}_3$ .

40 Erfindungsgemäß ist als Hydrosilikat weiterhin Kaolin verwendbar. Kaolin ist eine Sammelbezeichnung für hydratisierte Aluminiumsilicate (Tone), die wegen ihrer früheren Hauptverwendung auch Porzellanerden (china clays) genannt wurden. Hauptbestandteile sind der trikline Kaolinit und die monoklinen Dickit und Nakrit (allgemeine Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ ) zusammen mit Montmorillonit und gelförmigen Tonerdesilikaten (Allophanen). Ganz reiner Kaolin der durch Schlämmen (vor allem Auswa-  
45 schen des Sandes) aus Roh-Kaolin gewonnen wird, besteht fast nur noch aus Kaolinit mit 39,7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 46,4%  $\text{SiO}_2$  und 13,9%  $\text{H}_2\text{O}$ ; er bildet eine lockere, zerreibliche, weiße, mit Wasser plastisch werdende Masse aus mikrokristallinem Aluminiumsilicat.

Erfindungsgemäß können die unterschiedlichsten Calciumcarbonate bzw. calciumcarbonathaltigem Pig-  
mente eingesetzt werden, insbesondere natürliche Calciumcarbonate in Form von Kreide, Marmor und  
50 Kalkstein aus den unterschiedlichsten Lagerstätten. Es kann auch präzipitiertes Calciumcarbonat eingesetzt werden. Im Rahmen der Erfindung kann auch vorteilhaft Dolomit eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Calciumcarbonate und der erfindungsgemäß verwendete Dolomit  
werden vorzugsweise dadurch hergestellt, daß sie zunächst in an sich bekannter Weise trocken vermahlen  
und anschließend durch Klassifizierung nach Teilchengröße mittels Windsichtung aufbereitet werden oder  
55 daß sie durch Naßvermahlung in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Hydrosilikate werden vorzugsweise in an sich bekannter Weise  
dadurch hergestellt, daß sie nach Abbau aus natürlichen Lagerstätten durch Klassifizierung nach Teilchen-  
größe mittels Hydrocyclonen und Zentrifugieren und/oder auch durch Delaminiereinrichtungen aufbereitet  
werden.

Die erfindungsgemäße Pigmentmischung kann durch einfaches Vermischen der einzelnen Komponenten in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

Grundsätzlich sind drei Wege für die Herstellung einer Streichmasse für die Papierbeschichtung, also der vorzugsweisen Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmentmischung, möglich:

5 1.  $\text{CaCO}_3$ , insbesondere natürliches  $\text{CaCO}_3$ , oder Dolomit als Pulverware wird mit Hydrosilikat, z.B. Talkum, ebenfalls als Pulverware oder Granulat (mit ca. 10 % Wasser) zusammen in einem Mischer dispergiert. Als Dispergiermittel wird Na- oder NH -polyacrylat verwendet. Der Feststoff der Slurry kann auf bis zu 75 Gew.% eingestellt werden. Zur besseren Benetzung des Hydrosilikats im Falle von Talkum wird ein Netzmittel eingesetzt.

10 2.  $\text{CaCO}_3$ , insbesondere natürliches  $\text{CaCO}_3$ , oder Dolomit liegt als Slurry vor und das Hydrosilikat, z.B. Talkum-Pulver oder -Granulat wird in dieser Slurry unter vorheriger Beimengung von Wasser für das Hydrosilikat, z.B. Talkum, Dispergiermittel und Netzmittel dispergiert bis zu Feststoffen von maximal 75 %.

3. Calciumcarbonat, insbesondere natürliches Calciumcarbonat, bzw. Dolomit liegt als 65 - 75 %ige Slurry vor und das Hydrosilikat, z.B. Talkum, liegt ebenfalls als 65 - 75%ige Slurry vor (dispergiert mit den vorstehend erwähnten, an sich bekannten Polyacrylaten und Netzmitteln) und beide Pigmente werden dann

mitteils Mischgeräten und Dispergieraggregaten zusammengemischt und auf einen Feststoffgehalt von ca. 75 % gebracht, abhängig von dem Mischverhältnis.

20 Die unter 2. beschriebene Aufbereitung wird gegenüber 1. deswegen bevorzugt, weil die gesamte Dispergierarbeit erheblich vermindert werden kann und ein höherer Feststoffgehalt erzielt wird. Das Einmischen von Talkum-Pulver oder -Granulat in die  $\text{CaCO}_3$ -Slurry ist bedeutend einfacher und zeitlich kürzer. Agglomerate in der Pulverware des Hydrosilikats, insbesondere Talkums können so auch besser zerschlagen werden.

25 Die unter drei beschriebene Aufbereitung ist die wirtschaftlichste und beste Herstellungsweise, da die gesamte Dispergierarbeit in der Papierfabrik entfällt.

Eine vorzugsweise einzuhaltende Voraussetzung für den Einsatz der erfindungsgemäßen Pigmentmischungen in Streichfarben ist die Herstellung des Streichrohpapiers bei einem  $\text{pH}$ -Wert von 6,8 bis 7,5 (sogenannte "neutrale Papierherstellung").

30 Weitere Aufgabenstellungen, Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung anhand von Ausführungsbeispiele (alle Prozentangaben in der gesamten Beschreibung beziehen sich auf Gewichtsprozente, wenn nichts anderes angegeben ist. "atro" bedeutet "absolut trocken").:

35 Ausführungsbeispiele:

40 Beispiel I:

50 Gew.% nat.  $\text{CaCO}_3$   
 99 % < 10  $\mu\text{m}$   
 90 % < 2  $\mu\text{m}$   
 60 % < 1  $\mu\text{m}$   
 45 10 % < 0,2  $\mu\text{m}$   
 spez. Oberfläche BET: 10  $\text{m}^2/\text{g}$   
 Weisse Elrepho R457: 86 %  
 50 Gew.% Talkum (Granulat)  
 98 % < 20  $\mu\text{m}$   
 50 50 % < 2  $\mu\text{m}$   
 25 % < 1  $\mu\text{m}$   
 2 % < 0,2  $\mu\text{m}$   
 0,3 % Dispergiermittel - Polyacrylat für Talkum (atro) z.B. Polysalz S  
 1,2 % Netzmittel (Handelsbasis) für Talkum, z.B. Plastigen T  
 55 5 % Kunststoffbinder - Acrylsäureester z.B. Acronal S 548 V oder  
 Acronal S 538  
 0,8 % CA - oder Na - Stearat z.B. Nopcote C 104  
 Feststoffgehalt: 59 %

PH: 9,0

Beispiel II:

- 5 80 Gew.% nat.  $\text{CaCO}_3$   
 99 % < 10  $\mu\text{m}$   
 90 % < 2  $\mu\text{m}$   
 60 % < 1  $\mu\text{m}$   
 10 % < 0,2  $\mu\text{m}$
- 10 Spezifische Oberfläche BET: 10m<sup>2</sup>/g  
 Weisse Elrepho R 457: 86 %  
 20 Gew.% Talkum (Granulat)  
 98 % < 20  $\mu\text{m}$   
 50 % < 2  $\mu\text{m}$   
 15 25 % < 1  $\mu\text{m}$   
 2 % < 0,2  $\mu\text{m}$   
 0,3 % Dispergiermittel - Polyacrylat für Talkum (atro) z.B. Polysalz S  
 1,2 % Netzmittel (Handelsbasis) für Talkum, z.B. Plastigen T  
 5 % Kunststoffbinder - Acrylsäureester z.B. Acronal S 548 V oder
- 20 Acronal S 538  
 0,8 % Ca - oder Na - Stearat z.B. Nopcote C 104  
 Feststoffgehalt: 65 %

25 Beispiel III:

- 50 Gew.% nat  $\text{CaCO}_3$   
 99 % < 10  $\mu\text{m}$   
 60 % < 2  $\mu\text{m}$
- 30 20 % < 1  $\mu\text{m}$   
 5 % < 0,5  $\mu\text{m}$   
 Spez. Oberfläche BET 4 m<sup>2</sup>/g  
 Weisse Elrepho R 457: 86 %  
 Alle übrigen Verfahrensmaßnahmen wie in Beispiel I.

35

Beispiel IV:

- 80 Gew.% nat.  $\text{CaCO}_3$   
 99 % < 10  $\mu\text{m}$  60 % < 2  $\mu\text{m}$  20 % < 1  $\mu\text{m}$  5 % < 0,5  $\mu\text{m}$  Spezifische Oberfläche BET 4 m<sup>2</sup>/g
- 40 Weisse Elrepho R 457 86 %  
 Alle übrigen Verfahrensmaßnahmen wie in Beispiel II.

Beispiel V:

- 45 50 Gew.% nat.  $\text{CaCO}_3$   
 99 % < 10  $\mu\text{m}$   
 90 % < 2  $\mu\text{m}$   
 60 % < 1  $\mu\text{m}$   
 10 % < 0,2  $\mu\text{m}$
- 50 spez. Oberfläche BET: 10 m<sup>2</sup>/g  
 Weisse Elrepho R457: 86 %  
 25 Gew.% Talkum (Granulat)  
 98 % < 20  $\mu\text{m}$   
 50 % < 2  $\mu\text{m}$   
 55 25 % < 1  $\mu\text{m}$   
 2 % < 0,2  $\mu\text{m}$   
 25 Gew.% Kaolin  
 100 % < 20  $\mu\text{m}$

- 80 % < 2  $\mu$ m  
 51 % < 1  $\mu$ m  
 4 % < 0,2  $\mu$ m  
 0,3 % Dispergiermittel - Polyacrylat für Talkum (atro) z.B. Polysalz S  
 5 1,2 % Netzmittel (Handelsbasis) für Talkum, z.B. Plastigen T  
 5 % Kunststoffbinder - Acrylsäureester z.B. Acronal S 548 V oder  
 Acronal S 538  
 0,8 % CA - oder Na - Stearat z.B. Nopcote C 104  
 Feststoffgehalt: 59 %  
 10 PH: 9,0

#### Anwendungsbeispiele und Vergleichsbeispiele:

- 15 Mit der oben beschriebenen Methode wurden viele verschiedene Pigmentmischungen hergestellt, von denen auszugsweise 4 ausgewählte, besonders unterschiedliche Mischverhältnisse nachfolgend beschrieben werden.

Die Prüfung dieser Mischprodukte in Streichfarben erfolgte auf einer Pilotstreichanlage, deren Ergebnisse direkt in die Praxis übertragbar sind.

1. Mischrezeptur:  
 20 100 Gew.% Superclay M  
 (entsprechend dem heutigen Stand der Technik)  
 2. Mischrezeptur (entsprechend der Erfindung)  
 50 Gew.% nat.  $\text{CaCO}_3$   
 99 % < 10  $\mu$ m  
 25 90 % < 2  $\mu$ m  
 60 % < 1  $\mu$ m  
 10 % < 0,2  $\mu$ m  
 50 Gew. % Talkum  
 98 % < 20  $\mu$ m 50 % < 2  $\mu$ m 25 % < 1  $\mu$ m 2 % < 0,2  $\mu$ m  
 30 3. Mischrezeptur (entsprechend der Erfindung)  
 50 Gew.% nat.  $\text{CaCO}_3$  (wie 2)  
 25 Gew. % Talkum (wie 2)  
 25 Gew. % Kaolin  
 98 % < 20  $\mu$ m  
 35 75 % < 2  $\mu$ m  
 45 % < 1  $\mu$ m  
 12 % < 0,2  $\mu$ m  
 4. Mischrezeptur (entsprechend der Erfindung)  
 40 60 Gew.% nat  $\text{CaCO}_3$  (wie 2)  
 20 Gew.% Talkum (wie 2)  
 20 Gew.% Kaolin (wie 3)

- 45 Für die 1. Mischrezeptur wurden, basierend auf 100 Gew.% Gesamtpigment (Superclay M) folgende Produkte zur Streichfarbenherstellung verwendet:

50	Bindemittel (acrylsäureesterhaltiges, Mischpolymerisat), selbstverdickend Dispergiermittel (Na-Polyacrylat) Calciumstearat	5,0 GT atro 0,3 GT atro 0,8 GT atro
----	--	---

- 55 Der Feststoff der Streichfarbe wurde auf 52 % eingestellt. - Für die Mischrezeptur 2 wurden, ebenfalls basierend auf 100 Gew.% Gesamtpigment folgende Produkte zur Streichfarbenherstellung verwendet:

Bindemittel (acrylsäureesterhaltiges Mischpolymerisat), selbstverdickend	5,0 GT atro
Dispergiermittel für Talkum (Na-Polyacrylat)	0,3 GT atro
Netzmittel für Talkum (Polyethylenglykol)	1,2 GT lutro
Na-Stearat	0,4 GT atro

Der Feststoffgehalt der Streichfarbe wurde auf 59 % eingestellt. - Für die Mischrezepturen 3 und 4, wurden ebenfalls basierend auf je 100 Gew.% Gesamtpigment) folgende Produkte zur Streichfarbenherstellung verwendet:

Bindemittel (wie 1 - 3)	5,0 GT atro
Dispergiermittel	
für Talkum (wie 2)	0,3 GT atro
Netzmittel für Talkum (wie 2)	1,2 GT lutro
Dispergiermittel für Kaolin	0,3 GT atro
Natriumstearat	0,4 GT atro

Der Feststoffgehalt der Streichfarben wurde auf 59 % eingestellt.

Für alle genannten Mischrezepturen wurde eine  $\text{CaCO}_3$ -Slurry, bereits dispergiert mit Na-Polyacrylat bei einem Feststoffgehalt von 72,5 % eingesetzt.

Streichbedingungen (für alle genannten Streichfarben)

Streichroh papier: 35 - 37 g/m<sup>2</sup>, holzhaltig

Strichauftrag: O.S. 7 g/m<sup>2</sup>, S.S. 8 g/m<sup>2</sup>

Streichaggregat: Combi Blade Coater- bzw. Inverted Blade coater

Geschwindigkeit: 1300 - 1500 m/min.

Strich-Trocknung: Gas Infrarot Strahler 1200 °C. + Airfoils 300 °C

Satinage: Superkalander-Pilotanlage 400 m/min,

80 °C Stahlwalzentemperatur. O.S. = Oberseite, S.S. = Siebseite.

#### Prüfbedingungen

Glanz: nach Tappi im 75 ° Einstrahl- und Abstrahlwinkel

Opazität: nach DIN 53 146

Laborandruck:

Druckgerät Prüfbau Tiefdruck-Probendruckgerät

Druckzylinder graviert

Druckgeschwindigkeit 5 m/s

Farbe Rotationstiefdruckfarbe (schwarz)

Die Beurteilung der Druckqualität erfolgte visuell. Es wurde eine Rangfolge erstellt. Druckglanz:

Die Glanzmessung erfolgt nach Tappi im 75 ° Einstrahl- und Abstrahlwinkel auf der Vollfläche des Laborandrucks-Tiefdruck. Durchschlagen und Durchscheinen:

Es werden die Laborandrucke-Tiefdrucke verwendet.

Man mißt den Remissionsgrad des gestrichenen unbedruckten Papierses (= R) und den Remissionsgrad der Rückseite der bedruckten Vollflächen (= Rfr).

Die Berechnung erfolgt nach der Formel

$$R - R_{fr} \cdot 100$$

R

## Praxisdruckversuche:

Druckmaschine Wifang Rotomaster

Druckzylinder graviert

Zylinderumdrehungen / h 15000

5 Farbreihenfolge Gelb, Magenta, Cyan, Schwarz

Alle Papiere wurden ohne statische Druckhilfe verdruckt.

Die Auswertung der Praxisdruckversuche erfolgte visuell. Es wurde folgende Rangfolge erstellt:

10	Prüfresultate				
		Streichrezeptur Nr			
		1	2	3	4
15	Papierglanz (Kalander, Labor) %	36/35	40/40	39/41	42/41
	Druckglanz (Praxis): %	70	74	74	76
	Opazität: %	89,3	90,5	90,0	90,5
	Praxisdruckversuche Tiefdruck Rangfolge	4	1	2	3

## 20 Zusammenfassung:

Es werden Pigmentmischungen aus  $\text{CaCO}_3$  oder calciumcarbonathaltigem Pigment und Hydrosilikaten offenbart, die es erlauben, Streichfarben besonders für LWC-Tiefdruckpapiere herzustellen, die entgegen der Meinung der Fachwelt überraschende Vorteile wie folgt zeigen:

25 1. Bei deutlich höherem Feststoffgehalt (Stand der Technik: 52 - 54 %; Erfindung: 59 - 61 %) wird selbst bei höchsten Geschwindigkeiten der Streichmaschine bis 1500 m/min durch bessere rheologische Eigenschaften ein günstigeres, problemloseres Laufverhalten am Streichaggregat erreicht (keine Rakelstreifen, keine Bartbildung am Streichmesser).

30 2. Die Prüfungsresultate zeigen für die gesamten erfindungsgemäßen Mischungen bessere Eigenschaften bezüglich Glanz, Druckglanz, Opazität und Bedruckbarkeit im Tiefdruck als der heutige Stand der Technik es zuläßt.

35 3. Die erfindungsgemäßen Pigmentmischungen ergeben aufgrund des höheren Feststoffgehaltes in Streichfarben (=weniger Energieaufwand beim Trocknen und damit höhere Maschinengeschwindigkeiten) sowie niedrige Pigmentkosten insgesamt eine höhere Wirtschaftlichkeit für die Papierindustrie.

Die Erfindung weist insbesondere folgende Vorteile auf:

1. Durch die erfindungsgemäße Abmischung, insbesondere von natürlichem  $\text{CaCO}_3$  und Hydrosilikat, z.B. Talkum wie oben beschrieben, werden die Laufeigenschaften an schnellaufenden Streichmaschinen gegenüber herkömmlichen Kaolin-Rezepturen dermaßen verbessert, daß der Feststoffgehalt

40 a) bei LWC Tiefdruckstrichen von 50 - 55 % auf 58 - 65 % (Strichauftrag 7 - 12 g/m<sup>2</sup>/Seite) und

b) bei LWC Rollenoffsetstrichen von 54 - 58 % auf 58 - 65 % (Strichauftrag 7 - 12 g/m<sup>2</sup>/Seite)

abhängig vom jeweils geforderten Auftragsgewicht erhöht werden kann.

45 2. Der durch die verbesserten Laufeigenschaften der erfindungsgemäßen Mischung, insbesondere von  $\text{CaCO}_3$  und Hydrosilikat, z.B. Talkum, erhöhte Trockengehalt führt aufgrund niedrigerer Trocknungsarbeit in einer Streichmaschine zur Energieeinsparung von 10 - 30 %. Anstelle oder zusammen mit der Energieeinsparung wird die Erhöhung der Streichmaschinengeschwindigkeit möglich, die wiederum Produktionssteigerungen bewirkt.

50

**Ansprüche**

1. Pigmentmischung, enthaltend Calciumcarbonat und Talkum, dadurch gekennzeichnet,

55 daß sie besteht aus

40 - 80 Gew.% Calciumcarbonat und/oder Dolomit und

20 - 60 Gew.% Talkum oder 20 - 60 Gew.% eines Talkum-Kaolin-Gemischs mit einem Anteil von 50 - 80 Gew.% Talkum in diesem Talkum-Kaolin-Gemisch oder 20 - 60 Gew.% eines Talkum-Glimmer-Gemischs

mit einem Anteil von 50 - 80 Gew.% Talkum in diesem Talkum-Glimmer-Gemisch, wobei das Talkum jeweils folgende Kornverteilung aufweist:

- a) 98 - 100 % an Teilchen < 20  $\mu\text{m}$
- b) 25 - 70 % an Teilchen < 2  $\mu\text{m}$
- c) 12 - 40 % an Teilchen < 1  $\mu\text{m}$
- d) 0,1- 12 % an Teilchen < 0,2  $\mu\text{m}$

jeweils eines entsprechenden sphärischen Durchmessers.

- 2. Pigmentmischung nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Calciumcarbonat oder der Dolomit folgende Kornverteilung aufweist

- a) 95 - 100 % an Teilchen < 10  $\mu\text{m}$
- b) 60 - 98 % an Teilchen < 2  $\mu\text{m}$
- c) 15 - 80 % an Teilchen < 1  $\mu\text{m}$
- d) 0,1- 20 % an Teilchen < 0,2  $\mu\text{m}$ ,

jeweils eines entsprechenden sphärischen Durchmessers.

- 3. Pigmentmischung nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die spezifische Oberfläche nach BET des Calciumcarbonats oder des Dolomits im Bereich von 3 - 18  $\text{m}^2/\text{g}$  liegt.

- 4. Pigmentmischung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die spezifische Oberfläche nach BET des Talkums oder Kaolins oder Glimmers im Bereich von 5 - 16  $\text{m}^2/\text{g}$  liegt.

- 5. Pigmentmischung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß sie besteht aus 80 Gew.% Calciumcarbonat und/oder Dolomit und 20 Gew.% Talkum.

- 6. Pigmentmischung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß sie besteht aus 50 - 60 Gew.% Calciumcarbonat und/oder Dolomit und  
40 - 50 Gew.% Talkum oder 40 - 50 Gew.% eines Talkum-Kaolin-Gemischs mit einem Anteil von 50 - 80 Gew.% Talkum in diesem Talkum-Kaolin-Gemisch oder 40 - 50 Gew.% eines Talkum-Glimmer-Gemischs mit einem Anteil von 50 - 80 Gew.% Talkum in diesem Talkum-Glimmer-Gemisch, wobei das Talkum jeweils folgende Kornverteilung aufweist:

- a) 98 - 100 % an Teilchen < 20  $\mu\text{m}$
- b) 25 - 70 % an Teilchen < 2  $\mu\text{m}$
- c) 12 - 40 % an Teilchen < 1  $\mu\text{m}$
- d) 0,1- 12 % an Teilchen < 0,2  $\mu\text{m}$

jeweils eines entsprechenden sphärischen Durchmessers.

- 7. Pigmentmischung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß sie besteht aus 53 Gew.% Calciumcarbonat und/oder Dolomit und  
47 Gew.% Talkum oder 47 Gew.% eines Talkum-Kaolin-Gemischs mit einem Anteil von 50 - 80 Gew.% Talkum in diesem Talkum-Kaolin-Gemisch oder 47 Gew.% eines Talkum-Glimmer-Gemischs mit einem Anteil von 50 - 80 Gew.% Talkum in diesem Talkum-Glimmer-Gemisch, wobei das Talkum jeweils folgende Kornverteilung aufweist;

- a) 98 - 100 % an Teilchen < 20  $\mu\text{m}$
- b) 25 - 70 % an Teilchen < 2  $\mu\text{m}$
- c) 12 - 40 % an Teilchen < 1  $\mu\text{m}$
- d) 0,1- 12 % an Teilchen < 0,2  $\mu\text{m}$

jeweils eines entsprechenden sphärischen Durchmessers.

- 8. Pigmentmischung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß sie besteht aus 45 Gew.% Calciumcarbonat und/oder Dolomit und  
55 Gew.% Talkum oder 55 Gew.% eines Talkum-Kaolin-Gemischs mit einem Anteil von 50 - 80 Gew.%

Talkum in diesem Talkum-Kaolin-Gemisch oder 55 Gew.% eines Talkum-Glimmer-Gemischs mit einem Anteil von 50 - 80 Gew.% Talkum in diesem Talkum-Glimmer-Gemisch, wobei das Talkum jeweils folgende Kornverteilung aufweist:

- 5 a) 98 - 100 % an Teilchen < 20  $\mu\text{m}$
- b) 25 - 70 % an Teilchen < 2  $\mu\text{m}$
- c) 12 - 40 % an Teilchen < 1  $\mu\text{m}$
- d) 0,1- 12 % an Teilchen < 0,2  $\mu\text{m}$

jeweils eines entsprechenden sphärischen Durchmessers.

- 10 9. Pigmentmischung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie besteht aus 50 Gew.% Calciumcarbonat und/oder Dolomit und 50 Gew.% Talkum oder 50 Gew.% eines Talkum- Kaolin-Gemischs mit einem Anteil von 50 - 80 Gew.% Talkum in diesem Talkum-Kaolin-Gemisch oder 50 Gew.% eines Talkum-Glimmer-Gemischs mit einem
- 15 Anteil von 50 - 80 Gew.% Talkum in diesem Talkum-Glimmer-Gemisch, wobei das Talkum jeweils folgende Kornverteilung aufweist:

- a) 98 - 100 % an Teilchen < 20  $\mu\text{m}$
- b) 25 - 70 % an Teilchen < 2  $\mu\text{m}$
- 20 c) 12 - 40 % an Teilchen < 1  $\mu\text{m}$
- d) 0,1- 12 % an Teilchen < 0,2  $\mu\text{m}$

jeweils eines entsprechenden sphärischen Durchmessers.

- 10. Pigmentmischung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
- 25 daß das Calciumcarbonat oder der Dolomit folgende Kornverteilung aufweist

- a) 97 - 100 % an Teilchen < 10  $\mu\text{m}$
- b) 85 - 92 % an Teilchen < 2  $\mu\text{m}$
- c) 45 - 65 % an Teilchen < 1  $\mu\text{m}$
- 30 d) 7 - 12 % an Teilchen < 0,2  $\mu\text{m}$ ,

jeweils eines entsprechenden sphärischen Durchmessers.

- 11. Pigmentmischung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
- daß sie besteht aus
- 35 50 - 60 Gew.% Calciumcarbonat oder Dolomit
- 20 - 30 Gew.% Talkum und
- 20 - 30 Gew.% Kaolin.

- 12. Pigmentmischung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
- 40 daß sie besteht aus
- 50 Gew.% Calciumcarbonat oder Dolomit
- 25 Gew.% Talkum und
- 25 Gew.% Kaolin.

- 13. Pigmentmischung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
- 45 dadurch gekennzeichnet,
- daß der Glimmer folgende Kornverteilung aufweist

- a) 98 - 100 % an Teilchen < 20  $\mu\text{m}$
- b) 25 - 70 % an Teilchen < 2  $\mu\text{m}$
- 50 c) 12 - 40 % an Teilchen < 1  $\mu\text{m}$
- d) 0,1- 12 % an Teilchen < 0,2  $\mu\text{m}$ ,

jeweils eines entsprechenden sphärischen Durchmessers.

- 14. Pigmentmischung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
- 55 daß das Talkum folgende Kornverteilung aufweist

- a) 98 - 100 % an Teilchen < 20  $\mu\text{m}$
- b) 40 - 58 % an Teilchen < 2  $\mu\text{m}$



- c) 20 - 34 % an Teilchen < 1  $\mu\text{m}$   
d) 0,1- 5 % an Teilchen < 0,2  $\mu\text{m}$ ,  
jeweils eines entsprechenden sphärischen Durchmessers.
15. Pigmentmischung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
5 dadurch gekennzeichnet,  
daß das Talkum folgende Kornverteilung aufweist
- a) 98 % an Teilchen < 20  $\mu\text{m}$   
b) 50 % an Teilchen < 2  $\mu\text{m}$   
10 c) 25 % an Teilchen < 1  $\mu\text{m}$   
d) 2 % an Teilchen < 0,2  $\mu\text{m}$ ,  
jeweils eines entsprechenden sphärischen Durchmessers.
16. Pigmentmischung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
15 daß das Kaolin folgende Kornverteilung aufweist
- a) 90 - 100 % an Teilchen < 20  $\mu\text{m}$   
b) 20 - 93 % an Teilchen < 2  $\mu\text{m}$   
c) 10 - 60 % an Teilchen < 1  $\mu\text{m}$   
20 d) 0,1- 10 % an Teilchen < 0,2  $\mu\text{m}$ ,  
jeweils eines entsprechenden sphärischen Durchmessers.
17. Pigmentmischung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Kaolin folgende Kornverteilung aufweist
- 25 a) 95 - 100 % an Teilchen < 20  $\mu\text{m}$   
b) 55 - 85 % an Teilchen < 2  $\mu\text{m}$   
c) 30 - 54 % an Teilchen < 1  $\mu\text{m}$   
d) 2 - 7 % an Teilchen < 0,2  $\mu\text{m}$ ,  
30 jeweils eines entsprechenden sphärischen Durchmessers.
18. Pigmentmischung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die spezifische Oberfläche nach BET des Calciumcarbonats oder des Dolomits 10  $\text{m}^2/\text{g}$  beträgt.
19. Pigmentmischung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
35 dadurch gekennzeichnet,  
daß die spezifische Oberfläche nach BET des Talkums oder Kaolins oder Glimmers 12  $\text{m}^2/\text{g}$  beträgt.
20. Pigmentmischung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß sie zusätzlich 0,5 - 1,5 Gew.% Netzmittel, bezogen auf den Gehalt an Talkum bzw. Talkum-Kaolin-  
40 Gemisch bzw. Talkum-Glimmer-Gemisch enthält.
21. Pigmentmischung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß sie zusätzlich 0,1 - 0,3 Gew.% Dispergiermittel, bezogen auf den Gehalt an Talkum bzw. Talkum-  
Kaolin-Gemisch bzw. Talkum-Glimmer-Gemisch enthält.
- 45 22. Pigmentmischung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Calciumcarbonat ein natürliches Calciumcarbonat ist.
23. Verfahren zur Herstellung der Pigmentmischung nach einem oder mehreren der vorhergehenden  
Ansprüche zur Verwendung in einer Streichmasse für die Papierindustrie,  
50 dadurch gekennzeichnet,  
daß zunächst Calciumcarbonat oder der Dolomit als 65 - 75 Gew.%ige Slurry vorbereitet wird, dann das  
Talkum bzw. Talkum enthaltende Gemisch als 65 - 75 Gew.%ige Slurry ebenfalls vorbereitet wird, wobei  
letzteres mit Natriumoder Ammonium-polyacrylat und Netzmitteln dispergiert wird, und dann beide Pigmen-  
te mittels Mischgeräten und Dispergieraggregaten zusammengemischt werden, bis ein Feststoffgehalt von  
55 ca. 75 Gew.% erreicht ist, abhängig von den Mischverhältnissen.
24. Verwendung der Pigmentmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 22 zur Herstel-  
lung einer Streichmasse für die Papierindustrie.

25. Verwendung der Pigmentmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 22 zur Herstellung einer Streichmasse für Tiefdruckpapiere, bestehend aus 40 - 80 Gew.% Calciumcarbonat oder Dolomit, 20 - 60 Gew.% Talkum bzw. Talkum enthaltendes Gemisch und zusätzlich 4 - 6 Gew.% Bindemittel bezogen auf den Gehalt der gesamten Pigmentmischung, 0,1 - 0,3 Gew.% Dispergiermittel, bezogen auf den Gehalt an Talkum bzw. Talkum enthaltendes Gemisch, 0,5 - 1,5 Gew.% Netzmittel, bezogen auf den Gehalt an Talkum bzw. Talkum enthaltendes Gemisch, 0,1 - 1,2 Gew.% Na- oder Ca-stearat, bezogen auf den Gehalt der gesamten Pigmentmischung und soviel Wasser, daß ein Feststoffgehalt von 50 bis 65 Gew.% vorliegt.

26. Verwendung der Pigmentmischung nach Anspruch 24 oder 25 zur Herstellung einer Streichmasse für leichtgewichtige gestrichene Tiefdruckpapiere (LWC).

27. Verwendung der Pigmentmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 24 - 26 zur Herstellung von leichtgewichtigen gestrichenen Tiefdruckpapieren (LWC) bei hoher Auftragsgeschwindigkeit (bis 1500 m/Minute).

28. Verwendung der Pigmentmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 22 zur Herstellung von Rollen-Offsetpapieren.

29. Verwendung der Pigmentmischung nach Anspruch 28 zur Herstellung von leichtgewichtigen gestrichenen Rollen-Offsetpapieren (LWC-Rollen-Offsetpapieren).

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 332 102 A3**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **89103884.6**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **D21H 1/22**

(22) Anmeldetag: **06.03.89**

(30) Priorität: **07.03.88 DE 3807407**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**13.09.89 Patentblatt 89/37**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE**

(68) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: **10.04.91 Patentblatt 91/15**

(71) Anmelder: **Plüss-Staufer AG**

**CH-4665 Oftringen(CH)**

(72) Erfinder: **Kogler, Werner**  
**Feldstr. 49**  
**CH-4600 Olten(CH)**

(74) Vertreter: **Reinhard, Skuhra, Weise**  
**Friedrichstrasse 31**  
**W-8000 München 40(DE)**

(54) **Pigment-Mischung für die Papierindustrie.**

(57) Eine neue Pigment-Mischung, bestehend aus 40 - 80 Gew.% Calciumcarbonat und/oder Dolomit und 20 - 60 Gew. Talkum oder 20 - 60 Gew.% eines Talkum-Kaolin-Gemischs oder 20 - 60 Gew.% eines Talkum-Glimmer-Gemischs bringt wesentliche Verbesserungen bei der Anwendung in der Papierindustrie, insbesondere bei der Herstellung von leichtgewichtigen, gestrichenen Tiefdruckpapieren.

**EP 0 332 102 A3**



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 10 3884

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	FR-A-2 418 263 (PLUESS-STAUER AG) * Seite 3, Zeile 25 - Seite 11, Zeile 27; Ansprüche 1-17 * - - -	1	D 21 H 19/38
X	DATABASE WPIL,NØ87-332254,Derwent Publications & JP-A-62238898(MITSUBISHI PAPER) 19-10-87 * The entire abstract * - - -	1	
X	DATABASE WPIL,NØ87-225115,Derwent Publications & JP-A-62149995(MITSUBISHI PAPER) 03-07-87 * The entire abstract * - - -	1	
X	DATABASE WPIL,NØ87-139679,Derwent Publications & JP-A-62078296(MITSUBISHI PAPER) 10-04-87 * The entire abstract * - - -	1	
X	DATABASE WPIL,NØ84-273029,Derwent Publications & JP-A-59168071(SANYO KASEI KK) 21-09-84 * The entire abstract * - - - - -	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		06 Februar 91	FOUQUIER J.P.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist O : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument  & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 43 12 463 C 1

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**D 21 H 19/38**  
D 21 H 19/58

②1 Aktenzeichen: P 43 12 463.1-45  
②2 Anmeldetag: 16. 4. 93  
④3 Offenlegungstag: —  
④5 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 28. 7. 94

DE 43 12 463 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:  
Plüss-Staufer AG, Oftringen, Aargau, CH  
  
⑦4 Vertreter:  
Reinhard, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Skuhra, U.,  
Dipl.-Ing.; Weise, R., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 80801  
München

⑦2 Erfinder:  
Naydowski, Christian, Dr., Brittnau, Aargau, CH;  
Strauch, Dieter, Zofingen, Aargau, CH

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:  
DE 33 12 778 C2  
EP 03 32 102 A2  
Wochenblatt f. Papierfabrikation 1991, Nr. 17,  
S. 662-665;

⑤4 CaCO<sub>3</sub>-Talkum-Streichpigmentslurry, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung

⑤7 Ein CaCO<sub>3</sub>-Talkum-Streichpigmentslurry besteht aus den  
folgenden vier covermahlenen Bestandteilen:  
a. 24-64 Gew.-% CaCO<sub>3</sub>  
b. 5-48 Gew.-% Talkum  
c. 20-40 Gew.-% H<sub>2</sub>O und  
d. einer Hilfsstoffkombination aus  
0,05-1,4 Gew.-% handelsüblicher Mahlhilfsmittel und  
0,05-1,2 Gew.-% handelsüblicher Dispergiermittel,  
wobei das Pigmentgemenge einen mittleren statistischen  
Teilchendurchmesser von 0,4 µm-1,5 µm aufweist. Dieser  
Streichpigmentslurry kann besonders vorteilhaft zur Herstel-  
lung einer Streichmasse für Tiefdruckpapiere verwendet  
werden.

DE 43 12 463 C 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen  $\text{CaCO}_3$ -Talkum-Streichpigmentslurry, ein Verfahren zu seiner Herstellung, seine vorzugsweisen Verwendungen und eine neue Hilfsstoffkombination für die Pigmentvermahlung.

Gestrichene Papiere sind mit einer Masse gestrichen, die im wesentlichen ein Bindemittel und ein Pigment in Form eines mineralischen Füllstoffs enthält. Eine Beschreibung der Bestandteile von Papierbeschichtungsmaterialien und ihre Anwendung ist z. B. im Buch von James P. Casey "Pulp and Paper Chemistry and Technology" Kapitel XIX, Bd. III (1961) gegeben.

In der Drucktechnik sind im wesentlichen drei verschiedene Verfahren bekannt, nämlich Buchdruck, der Offsetdruck und der Tiefdruck.

Der Buchdruck ist ein sogenanntes Hochdruckverfahren. Wie beim Stempel steht die zu druckende Fläche erhaben in der Druckform. Mittels Walze wird die erhabene Bildfläche eingefärbt. Bei diesem Druckverfahren wird auch gestrichenes Papier verwendet, das Kaolin oder Calciumcarbonat enthält.

Der Offsetdruck ist ein sogenanntes Flachdruckverfahren, d. h. die druckenden und nichtdruckenden Teile liegen in einer Ebene. Sie unterscheiden sich dadurch, daß die druckenden Teile Fett (d. h. Druckfarbe) annehmen und abgeben, Wasser jedoch abweisen, während die nichtdruckenden Teile Wasser festhalten, aber Fett (Farbe) abweisen. Der rotierende Druckzylinder passiert zuerst die wasserführende und dann die farbführende Walze. Er druckt jedoch nicht direkt auf das Papier, sondern auf ein über einen Zylinder gespanntes Gummituch. Erst von diesem nimmt das Papier, mittels Zylinder gegen den Gummizylinder gedrückt, das Druckbild ab. Bei diesem Verfahren werden sowohl Kaolin als auch Calciumcarbonat als Streichpigmente verwendet.

Beim Tiefdruck liegen die druckenden Teile des Zylinders unter der polierten Oberfläche. Der Zylinder passiert zuerst die mit flüssiger Farbe gefüllte Wanne, dann den Rakel, ein Stahllineal, das die überschüssige Farbe wegnimmt, während die zum Druck bestimmte Farbe in Nöpfchen so lange festgehalten wird, bis diese von dem das Papier führenden Pressur überrollt und die Farbe dabei herausgesaugt wird.

Für den Tiefdruck wird als Streichpigment in der Praxis ganz überwiegend nur Kaolin verwendet. Die Verwendung von Kaolin als Streichpigment in Tiefdruckpapieren ist jedoch mit einer Reihe von Nachteilen verbunden, insbesondere schlechtes rheologisches Verhalten; dadurch ist es nicht möglich, mit hohem Feststoffgehalt zu streichen, was hohe Energiekosten bei der Strichtrocknung bedingt; außerdem haben Streichpigmente auf Kaolinsbasis in Tiefdruckpapieren sehr niedrige Weißgradwerte.

Weiterhin wird nach dem Stande der Technik sogenannter "Superclay" als Streichpigment in Tiefdruckpapieren verwendet.

Die Verwendung von Talkum als Streichpigment ist bereits untersucht worden. In Finnland wird z. B. Talkum als Füllstoff in der Papierherstellung bereits seit den sechziger Jahren verwendet. Talkum ähnelt in seiner chemischen Struktur etwas dem Kaolin. Kaolin ist ein plättchenförmiges Aluminiumsilikat. Talkum ist auch ein plättchenförmiges Pigment, jedoch Magnesiumsilikat. Auch weichen die wichtigsten physikalischen Eigenschaften des Talkums nicht wesentlich von denen des Kaolins ab.

Aber auch Talkum weist eine Reihe von Nachteilen bei Einsatz in Papierstreichmassen auf: Wegen seiner chemischen Struktur ist Talkum hydrophob, was die Benetzung der Pigmentfläche bei Dispergierungen erschwert und was auch eine gute Entlüftung während Dispergierungen voraussetzt. Auch setzt Talkum einen neuen Typ von Bindemitteln und eine andere Fahrweise in der Streichmaschine im Vergleich zu Kaolin voraus, damit Wasserretention, Luftgehalt und Rheologie keine größeren Probleme verursachen.

Aufgrund dieser Nachteile wurde auch bereits versucht, eine Pigment-Mischung aus Kaolin und Talkum in Streichmassen für Tiefdruckpapiere und Rollen-Offset-Papiere einzusetzen (s. Tappi Journal, Band 68, Nr. 11, S. 92 und 93, November 1985).

Aus dem "Wochenblatt für Papierfabrikation", 107, Seiten 909 bis 914 (1979) Nr. 23/24 ist es bereits bekannt, Zusätze von 5—10% Talkum zu Calciumcarbonat-Strichen zu verwenden, und zwar in Offsetpapieren.

Schließlich ist es aus Tappi Journal, Band 68, Nr. 11, S. 93, November 1985 ebenfalls bereits bekannt, eine Mischung von 85% Talkum und 15% Calciumcarbonat als Pigment-Mischung einzusetzen.

Die Vermahlung und Aufbereitung von Talkum alleine zu Slurries ist durch starke Hydrophobie des Produktes sehr schwierig. Deshalb hat man nur für eine bessere Aufbereitung zur Erzielung höherer Feststoffgehalte in dem Slurry dem Talkum 15%  $\text{CaCO}_3$  zugesetzt, nicht aber aus Gründen besserer Streichfarben. Diese Mischung mit 85% Talkum und 15%  $\text{CaCO}_3$  ergibt hinsichtlich Papiereigenschaften im Tiefdruck keine Vorteile gegenüber der Talkum/Kaolinsmischung. Es besteht sogar die Gefahr, daß durch den weiterhin niedrigen Feststoffgehalt in der Streichfarbe (der rheologisch positive Einfluß von  $\text{CaCO}_3$  beginnt erst bei Zusätzen um 50% und höher) der Papierglanz vermindert wird. Aufgrund zu hoher Rutsch- und Gleiteigenschaften dieser Strichoberfläche ist die Verarbeitbarkeit sehr problematisch.

Aus der EP 0 332 102 A2 ist bereits eine Pigmentmischung bekannt, die aus 40—80 Gew.-% Calciumcarbonat und/oder Dolomit und 20—60 Gew.-% Talkum oder 20—60 Gew.-% eines Talkum-Kaolin-Gemischs oder 20—60 Gew.-% eines Talkum-Glimmer-Gemischs besteht. Dieses Gemenge wird durch Mischen der einzelnen Bestandteile hergestellt. Es kann in der Papierindustrie, insbesondere in der Streichmasse von Tiefdruckpapieren eingesetzt werden. Diese bekannte Pigmentmischung weist insbesondere folgende Nachteile auf:

- Schlechte Dispergierbarkeit durch die Hydrophobie des Talkums.
- Inhomogenitäten im angerührten Slurry durch Talkumagglomerate; dadurch sind Unregelmäßigkeiten in der Strichbildung festzustellen.
- Gemäß den Ausführungsbeispielen werden nur geringe Feststoffgehalte erreicht.

Es wurde deshalb bereits vorgeschlagen, Kalzit und Talkum gemeinsam zu vermahlen. Aus der

DE 33 12 778 C2 ist ein derartiges Verfahren bekannt, wobei eine Talkum- und Kalzitpulvermischung in Form einer wäßrigen Suspension nach dem Reibmahlungsverfahren mikrovermahlen wird. Vorzugsweise wird dabei eine Talkum-Kalzit-Wassermischung mit einem Feststoffgehalt von 50 bis 80 Gew.-% eingesetzt, wobei Talkum und Kalzit vorzugsweise in einem Mischungsverhältnis von 2 : 1 bis 1 : 3 verwendet werden.

Die Anmelderin hat versucht dieses Verfahren anzuwenden, obwohl die DE 33 12 778 C2 kein einziges Ausführungsbeispiel enthält. Es zeigte sich, daß der erforderliche Feststoffgehalt nicht erreicht werden konnte. 5

Die Anmelderin hat deshalb versucht, die üblichen Mahlhilfsmittel zu verwenden, um auf diese Weise bessere Ergebnisse zu erzielen. Solche Mahlhilfsmittel sind z. B. aus der DE 27 48 243 A1 bekannt, die sich auch auf ein Talkumpigment bezieht. Nach der DE 27 48 243 A1 wird Talkum während oder nach dem Granulieren mit einer oberflächenaktiven Substanz, einem Polyelektrolyt und einem Antischaummittel bzw. Carboxycellulose und Polyelektrolyt und gegebenenfalls auch anderen Zusätzen in Berührung gebracht und in Wasser oder einer Lösung von einem oder mehreren dieser Substanzen aufgeschlämmt. 10

Trotz der Verwendung von bekannten Mahlhilfsmitteln zeigte es sich jedoch, daß nach dem Verfahren der DE 33 12 778 C2 eine starke Vergrauung des Endproduktes festzustellen war, daß schon unmittelbar nach der Vermahlung sehr hohe Viskositätswerte gemessen wurden und daß keine ausreichende Lagerstabilität erzielt werden konnte. 15

Schließlich ist es aus "Wochenblatt für Papierfabrikation" 1991, Nr. 17, Seiten 662–665 bekannt, daß mit Talk/Carbonatmischungen gut bedruckbare Tiefdruckpapiere hergestellt werden können, wenn Auftragswerke benutzt werden, die höhere Streichmaschinengeschwindigkeiten und niedrige Abrißhäufigkeiten ermöglichen.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, einen  $\text{CaCO}_3$ -Talkum-Pigmentslurry herzustellen, der insbesondere einen hohen Feststoffgehalt, eine niedrige Viskosität und eine gute Lagerstabilität aufweist. 20

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Slurry besteht aus den folgenden vier covermahlenen Bestandteilen:

- a. 24–64 Gew.-%  $\text{CaCO}_3$  25
- b. 5–48 Gew.-% Talkum
- c. 20–40 Gew.-%  $\text{H}_2\text{O}$  und
- d. einer Hilfsstoffkombination aus  
0,05–1,4 Gew.-% handelsüblicher Mahlhilfsmittel und  
0,05–1,2 Gew.-% handelsüblicher Dispergiermittel 30

und daß das Pigmentgemenge einen mittleren statistischen Teilchendurchmesser von  $0,4\ \mu\text{m}$ – $1,5\ \mu\text{m}$  aufweist.

Alle Gewichtsprozent-Angaben der vorliegenden Anmeldung beziehen sich auf absolut trockene (atro) Bestandteile.

Vorzugsweise weist das Pigmentgemenge folgende Korngrößenverteilung auf: 35

- a. 95–100% an Teilchen  $< 10\ \mu\text{m}$
- b. 50–95% an Teilchen  $< 2\ \mu\text{m}$
- c. 27–75% an Teilchen  $< 1\ \mu\text{m}$
- d. 0,1–35% an Teilchen  $< 0,2\ \mu\text{m}$ , 40

jeweils bezogen auf den Äquivalentdurchmesser der Teilchen.

Vorzugsweise besteht der Slurry aus den folgenden vier covermahlenen Bestandteilen,

- a. 28–61 Gew.-%  $\text{CaCO}_3$  45
- b. 10–44 Gew.-% Talkum
- c. 22–38 Gew.-%  $\text{H}_2\text{O}$  und
- d. einer Hilfsstoffkombination aus  
0,1–1,3 Gew.-% handelsüblicher Mahlhilfsmittel und  
0,1–1,0 Gew.-% handelsüblicher Dispergiermittel 50

und das Pigmentgemenge weist einen mittleren statistischen Teilchendurchmesser von  $0,4\ \mu\text{m}$ – $1,5\ \mu\text{m}$  auf.

Vorzugsweise besteht der Slurry aus den folgenden vier covermahlenen Bestandteilen,

- a. 33–56 Gew.-%  $\text{CaCO}_3$  55
- b. 14–37 Gew.-% Talkum
- c. 25–36 Gew.-%  $\text{H}_2\text{O}$  und
- d. einer Hilfsstoffkombination aus  
0,2–1,2 Gew.-% handelsüblicher Mahlhilfsmittel und  
0,2–0,6 Gew.-% handelsüblicher Dispergiermittel 60

und das Pigmentgemenge weist einen mittleren statistischen Teilchendurchmesser von  $0,4\ \mu\text{m}$ – $1,5\ \mu\text{m}$  auf.

Vorzugsweise besteht der Slurry aus den folgenden vier covermahlenen Bestandteilen,

- a. 39–51 Gew.-%  $\text{CaCO}_3$  65
- b. 18–31 Gew.-% Talkum
- c. 27–33 Gew.-%  $\text{H}_2\text{O}$  und
- d. einer Hilfsstoffkombination aus

0,3—0,8 Gew.-% handelsüblicher Mahlhilfsmittel und  
0,25—0,5 Gew.-% handelsüblicher Dispergiermittel

und das Pigmentgemenge weist einen mittleren statistischen Teilchendurchmesser von  $0,4\text{ }\mu\text{m}$ — $1,5\text{ }\mu\text{m}$  auf.  
5 Vorzugsweise besteht der Slurry aus den folgenden vier covermahlenen Bestandteilen

- a. 44—48 Gew.-%  $\text{CaCO}_3$
- b. 21—25 Gew.-% Talkum
- c. 28,2—32,2 Gew.-% Wasser und
- 10 d. einer Hilfsstoffkombination aus
- 0,35—0,45 Gew.-% handelsüblicher Mahlhilfsmittel und
- 0,35—0,45 Gew.-% handelsüblicher Dispergiermittel

und das Pigmentgemenge weist einen mittleren statistischen Teilchendurchmesser von  $0,4\text{ }\mu\text{m}$ — $1,5\text{ }\mu\text{m}$  auf.

- 15 Vorzugsweise weist das Pigmentgemenge einen mittleren statistischen Teilchendurchmesser von  $0,7$ — $1,3\text{ }\mu\text{m}$  auf.

Vorzugsweise weist das Pigmentgemenge folgende Korngrößenverteilung auf:

- a. 96—100% an Teilchen  $< 10\text{ }\mu\text{m}$
- 20 b. 60—92% an Teilchen  $< 2\text{ }\mu\text{m}$
- c. 35—70% an Teilchen  $< 1\text{ }\mu\text{m}$
- d. 3—28% an Teilchen  $< 0,2\text{ }\mu\text{m}$ ,

jeweils bezogen auf den Äquivalentdurchmesser der Teilchen.

- 25 Vorzugsweise weist das Pigmentgemenge einen mittleren statistischen Teilchendurchmesser von  $0,8$ — $1,1\text{ }\mu\text{m}$  auf.

Vorzugsweise weist das Pigmentgemenge folgende Korngrößenverteilung auf:

- a. 98—100% an Teilchen  $< 10\text{ }\mu\text{m}$
- 30 b. 68—85% an Teilchen  $< 2\text{ }\mu\text{m}$
- c. 43—62% an Teilchen  $< 1\text{ }\mu\text{m}$
- d. 9—22% an Teilchen  $< 0,2\text{ }\mu\text{m}$ ,

jeweils bezogen auf den Äquivalentdurchmesser der Teilchen.

- 35 Vorzugsweise weist das Pigmentgemenge einen mittleren statistischen Teilchendurchmesser von  $0,9\text{ }\mu\text{m}$  auf.

Vorzugsweise weist das Pigmentgemenge folgende Korngrößenverteilung auf:

- a. 99% an Teilchen  $< 10\text{ }\mu\text{m}$
- b. 78% an Teilchen  $< 2\text{ }\mu\text{m}$
- 40 c. 53% an Teilchen  $< 1\text{ }\mu\text{m}$
- d. 28% an Teilchen  $< 0,2\text{ }\mu\text{m}$ ,

jeweils bezogen auf den Äquivalentdurchmesser der Teilchen.

- 45 Vorzugsweise ist das Mahlhilfsmittel ein wasserlösliches Polymer oder Copolymer mit einem Gehalt an sauren Gruppen, ausgewählt aus Carboxylgruppen und/oder Sulfonsäuregruppen oder eines ihrer wasserlöslichen Salze.

Vorzugsweise besteht das Mahlhilfsmittel aus den Polymeren und/oder Copolymeren von Acrylsäuren.

- Vorzugsweise wird das Mahlhilfsmittel gebildet durch die Polymeren und/oder Copolymeren von Acrylsäuren, die vollständig neutralisiert sind durch a) mindestens ein Neutralisationsmittel mit einer monovalenten Funktion und b) mindestens ein Neutralisationsmittel mit einer polyvalenten Funktion oder ein Amin.
- 50 Vorzugsweise besteht das Mahlhilfsmittel aus der Fraktion der vollständig neutralisierten Acrylsäurepolymeren und/oder -copolymeren, die eine spezifische Viskosität zwischen 0,3 und 0,8 besitzt.

- Vorzugsweise ist das Mahlhilfsmittel ein Polymerisat oder Copolymerisat von wenigstens einem der Monomeren und/oder Comonomeren aus der Gruppe der Acryl-, Methacryl-, Itacon-, Croton-, Fumarsäure und Maleinsäureanhydrid.
- 55 Vorzugsweise ist das Mahlhilfsmittel ein Na-Ca-Salz einer Polyacrylsäure.

Weitere zur Ausführung der Erfindung geeignete Mahlhilfsmittel sind in der europäischen Patentschrift 0 100 947 offenbart, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

- Vorzugsweise ist das Dispergiermittel ein wasserlösliches Polymer oder Copolymer mit einem Gehalt an sauren Gruppen, ausgewählt aus Carboxylgruppen und/oder Sulfonsäuregruppen oder eines ihrer wasserlöslichen Salze.
- 60 Vorzugsweise besteht das Dispergiermittel aus den Polymeren und/oder Copolymeren von Acrylsäure.

Vorzugsweise ist das Dispergiermittel ein Kaliumsalz einer Polyacrylsäure.

- Vorzugsweise ist das Dispergiermittel ein Kaliumsalz eines Copolymerisats aus Acrylsäure und Butylacrylsäure.
- 65 re.

Der erfindungsgemäße Slurry wird dadurch hergestellt, daß in an sich bekannter Weise das vorzerkleinerte  $\text{CaCO}_3$  mit dem vorzerkleinerten Talkum in wäßriger Suspension unter Zusatz der Hilfsstoffkombination naß covermahlen wird.



Alle in der vorliegenden Patentanmeldung genannten Feinheitsmerkmale der erfindungsgemäß hergestellten Produkte wurden durch Sedimentationsanalyse im Schwerefeld mit dem SEDIGRAPH 5100 der Firma Micromeritics, USA bestimmt. Dieses Gerät ist dem Durchschnittsfachmann bekannt und wird weltweit zur Bestimmung der Feinheit von Füllstoffen und Pigmenten verwendet. Die Messung erfolgte in einer 0,11 gew.-%igen, wäßrigen  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lösung. Die Dispergierung der Proben wurde mittels Schnellrührer und Ultraschall vorgenommen. 5

Die gemessene Teilchenverteilung wird in einer X-Y-Abbildung als Durchgangs-Summenkurve dargestellt (s. z. B. Belger, P., Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farben-Chemiker, XVII. FATIPEC-Kongreß, Lugano, 23. bis 28. September 1984), wobei auf der X-Achse der Äquivalentdurchmesser gemäß DIN 66 160, S. 3 und auf der Y-Achse der Anteil an Teilchen in Gew.-% aufgetragen wird. 10

Die vorstehend definierten Feinheitsmerkmale wurden aus den mit dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhaltenen Kurven abgelesen bzw. errechnet.

Zu den vorstehenden Definitionen siehe auch Belger, P., Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farben-Chemiker, XVII. FATIPEC-Kongreß, Lugano, 23. bis 28. September 1984). 15

Die Messung der Korngrößenverteilung durch Sedimentationsanalyse setzt, wie der Durchschnittsfachmann weiß, voraus, daß die Dichte der Teilchen bekannt ist. Erfindungsgemäß handelt es sich um ein covermahlendes Pigmentgemenge bestehend aus Calciumcarbonateilchen und Talkumteilchen. Für beide Teilchenarten kann eine mittlere Dichte von  $2,7 \text{ g/cm}^3$  angenommen werden. 20

Alle in der Patentanmeldung genannten Viskositätswerte der erfindungsgemäß hergestellten Produkte wurden mit dem BROOKFIELD-Viskosimeter RVTDV-II+ der Firma BROOKFIELD, U.S.A. bestimmt. Dieses Gerät ist dem Durchschnittsfachmann bekannt und wird weltweit zur Bestimmung der Viskosität von Flüssigkeiten und Slurries verwendet. Die Messungen erfolgten mit der Meßspindel Nr. 3 bei einer Drehzahl von  $100 \text{ min}^{-1}$  und einer Slurrytemperatur von  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ . 25

Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen, Vergleichsbeispielen und Anwendungsbeispielen, wobei alle Prozentangaben Gewichtsprozent sind.

#### Ausführungsbeispiel

Das für die Covermahlung verwendete natürliche Calciumcarbonat wurde zunächst in an sich bekannter Weise trocken und/oder naß vermahlen und anschließend durch Klassierung nach Korngröße mittels Windsichter und/oder Hydrozyklon aufbereitet. 30

Das so zerkleinerte Calciumcarbonat wies folgende Korngrößenverteilung auf:

99% <  $20 \mu\text{m}$   
82% <  $10 \mu\text{m}$   
24% <  $2 \mu\text{m}$   
13% <  $1 \mu\text{m}$ . 35

Das für die Covermahlung verwendete Talkum wurde in an sich bekannter Weise durch trockene und/oder nasse Vermahlung und anschließend durch Klassierung nach Korngröße mittels Windsichter und/oder Hydrozyklon aufbereitet. 40

Das so vorzerkleinerte Talkum wies folgende Korngrößenverteilung auf:

86% <  $20 \mu\text{m}$   
53% <  $10 \mu\text{m}$   
9% <  $2 \mu\text{m}$   
6% <  $1 \mu\text{m}$ . 45

Für die Covermahlung wurden die vier erfindungsgemäßen Bestandteile in folgenden Anteilen vermengt: 50

46,7% nat  $\text{CaCO}_3$   
23,3% Talkum  
29,2% Wasser  
0,8% Hilfsmittelkombination, bestehend aus  
0,4% Mahlhilfsmittel in Form eines Na-Ca-Salzes einer Polyacrylsäure,  
0,4% Dispergiermittel in Form eines K-Salzes eines Copolymerisats aus Acrylat und Butylacrylat. 55

Die Covermahlung wurde in einer Rührwerkskugelmühle ausgeführt und dadurch der  $\text{CaCO}_3$ -Talkum-Streichpigmentslurry folgender Korngrößenverteilung hergestellt: 60

99% <  $10 \mu\text{m}$   
74% <  $2 \mu\text{m}$   
49% <  $1 \mu\text{m}$   
12% <  $0,2 \mu\text{m}$  65

Diese Korngrößenverteilung entspricht einem mittleren statistischen Teilchendurchmesser von  $1,1 \mu\text{m}$ . Das Produkt weist folgende weitere Kennzeichen auf:

Weißes Elrepho R 457:	90%
Feststoffgehalt des Slurries:	69%
Viskosität (nach 15 min Rühren des Slurries):	200 mPas

5 Die Lagerstabilität des Slurries wird ausgedrückt durch die Viskosität, auf die er sich im ungerührten Zustand einstellt:

Viskosität (ungerührt nach 14 Tagen): 400 mPas.

10 Dieser Wert entspricht einer überraschend guten Lagerstabilität des Slurries.

#### Anwendungsbeispiele und Vergleichsbeispiele

15 In oben beschriebener Weise wurde ein Slurry-Produkt hergestellt und im Vergleich zu Streichpigmentslurries gemäß dem Stand der Technik in der Papierstreichfarbe geprüft.

1. Streichpigment: Superclay (Kaolin)  
(entsprechend dem Stand der Technik)
- 20 2. Streichpigment: HYDROCARB 90-MO (nat.  $\text{CaCO}_3$ )  
(entsprechend dem Stand der Technik)
3. Streichpigment:  $\text{CaCO}_3$ -Talkum Streichpigmentslurry  
(entsprechend der Erfindung)

25 — Für das 1. Streichpigment wurden basierend auf 100 GT Superclay folgende Produkte zur Streichfarbenherstellung verwendet:

Bindemittel (acrylsäureesterhaltiges Mischpolymerisat, selbstverdickend)	5,0 GT atro
30 Dispergiermittel (Na-Polyacrylat)	0,3 GT atro
Calciumstearat	0,8 GT atro
(GT = Gewichtsteile; atro = absolut trocken)	

35 Der Feststoffgehalt der Streichfarbe wurde auf 54,5% eingestellt.

— Für das 2. Streichpigment wurden, ebenfalls basierend auf 100 GT Pigment folgende Produkte zur Streichfarbenherstellung verwendet:

Bindemittel (acrylsäureesterhaltiges Mischpolymerisat, selbstverdickend)	5,0 GT atro
40 Calciumstearat	0,8 GT atro

Der Feststoffgehalt der Streichfarbe wurde auf 64,5% eingestellt.

45 — Für das 3. Streichpigment wurde die Streichfarbenrezeptur wie bei 2. gewählt. Der Feststoffgehalt der Streichfarbe wurde auf 59,8% eingestellt.

Wie die folgende Tabelle 1 zeigt, konnte mit dem erfindungsgemäßen Pigmentslurry ein hoher Feststoffgehalt von 59,8% eingestellt werden, obwohl die Verarbeitungviskosität sehr viel niedriger war im Vergleich zu Kaolin, der das typische Streichpigment nach dem Stand der Technik ist.

55

60

65

# DE 43 12 463 C1

Tabelle 1

Superclay Hydrocarb 90

erfindungs-  
gemäßes  
Pigmentgemenge

<b>Feststoffgehalt der Streichfarbe in %</b>	<b>54,5</b>	<b>64,5</b>	<b>59,8</b>	10
<b>Viskosität in mPas bei 20 Upm</b>	<b>8.900</b>	<b>6.400</b>	<b>3.790</b>	15

Streichbedingungen für ein LWC-Tiefdruckpapier

Streichroh papier:	36 g/m <sup>2</sup> holzhaltig			
Strichauftrag:	Oberseite (OS): 9 g/m <sup>2</sup> Siebseite (SS): 10 g/m <sup>2</sup>			
Streichaggregat:	Labor-Blade-Coater 20 m/min Arbeitsgeschwindigkeit			30
Trocknung:	IR-Trockner			
Satinage:	Zweiwalzen-Labor-Kalander 3mal pro Seite 900 N/cm Liniendruck 90° C Walzentemperatur			35

Prüfbedingungen

Glanz:	nach Tappi im 75° Ein- und Abstrahlwinkel			
Rauhigkeit:	mit dem Parker Printer Surf PPS 78			
Bedruckbarkeit:	Heliotest (20 missing dots, 40 kp, mm)			
Opazität:	Differenzmessung in %			45
Glätte:	Sek. Glätte Bekk			
Weiß:	Weiß R-457 + UV			

## Prüfresultate:

Tabelle 2

	Streichpigment Nr.		
	1	2	3
Opazität, %	89,0	86,6	88,9
Rauhigkeit, $\mu\text{m}$	1,8/1,5	1,9/1,8	1,6/1,5
Glätte, sek. Glätte Bekk	2990/2150	2235/1515	3360/ 2105
Bedruckbarkeit, mm	67/42	14/10	94/66
Weisse, %	72,3/73,1	76,7/77,9	75,9/ 76,6
Papierglanz %	45/48	42/43	42/40

Die Meßergebnisse zeigen für das erfindungsgemäße Streichpigment überraschend gute Eigenschaften. Insbesondere die Bedruckbarkeit, die die wichtigste Eigenschaft eines Pigments für den Tiefdruck darstellt, ist überraschend deutlich höher als beim Kaolin. Aber auch Weißgrad, Rauhigkeit und Glätte zeigen Vorteile im Vergleich zum Kaolin als Stand der Technik. Die Opazität ist vergleichbar bei etwas geringerem Papierglanz.

Der erfindungsgemäße  $\text{CaCO}_3$ -Talkum-Streichpigmentslurry kann insbesondere vorteilhaft Verwendung finden in der Papierindustrie, besonders zur Herstellung einer Streichmasse für die Papierindustrie, ganz besonders vorteilhaft zur Herstellung einer Streichmasse für Tiefdruckpapiere.

Hervorragend geeignet ist das erfindungsgemäße Produkt zur Herstellung einer Streichmasse für leichtgewichtige gestrichene Tiefdruckpapiere (LWC), insbesondere auch bei hoher Auftragsgeschwindigkeit (bis 1500 m/min).

Darüber hinaus ist das erfindungsgemäße Produkt auch gut geeignet zur Herstellung von Rollen-Offsetpapieren, insbesondere zur Herstellung von leichtgewichtigen gestrichenen Rollen-Offsetpapieren (LWC-Rollen-Offsetpapieren).

Die Erfindung weist insbesondere folgende Vorteile auf:

- hoher Feststoffgehalt
- niedrige Viskosität und hohe Lagerstabilität des Slurries
- ausgezeichnete Bedruckbarkeit in Tiefdruckpapieren bei höherer Papierweiße, besserer Glätte und geringerer Rauhigkeit der Papiere.

## Patentansprüche

1.  $\text{CaCO}_3$ -Talkum-Streichpigmentslurry, enthaltend ein  $\text{CaCO}_3$ -Talkum-Pigmentgemenge, Wasser und Mahlhilfsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß er besteht aus den folgenden vier covermahlenen Bestandteilen:

- a. 24—64 Gew.-%  $\text{CaCO}_3$
  - b. 5—48 Gew.-% Talkum
  - c. 20—40 Gew.-%  $\text{H}_2\text{O}$  und
  - d. einer Hilfsstoffkombination aus
- 0,05—1,4 Gew.-% handelsüblicher Mahlhilfsmittel und  
0,05—1,2 Gew.-% handelsüblicher Dispergiermittel

und daß das Pigmentgemenge einen mittleren statistischen Teilchendurchmesser von 0,4  $\mu\text{m}$ —1,5  $\mu\text{m}$  auf-

weist.

2. CaCO<sub>3</sub>-Talkum-Streichpigmentslurry nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigmentgemenge folgende Korngrößenverteilung aufweist:

- a. 95—100% an Teilchen < 10 µm 5
- b. 50—95% an Teilchen < 2 µm
- c. 27—75% an Teilchen < 1 µm
- d. 0,1—35% an Teilchen < 0,2 µm,

jeweils bezogen auf den Äquivalentdurchmesser der Teilchen.

3. CaCO<sub>3</sub>-Talkum-Streichpigmentslurry nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er besteht aus den folgenden vier covermahlenen Bestandteilen, 10

- a. 28—61 Gew.-% CaCO<sub>3</sub> 15
- b. 10—44 Gew.-% Talkum
- c. 22—38 Gew.-% H<sub>2</sub>O und
- d. einer Hilfsstoffkombination aus
- 0,1—1,3 Gew.-% handelsüblicher Mahlhilfsmittel und
- 0,1—1,0 Gew.-% handelsüblicher Dispergiermittel 20

und daß das Pigmentgemenge einen mittleren statistischen Teilchendurchmesser von 0,4 µm—1,5 µm aufweist.

4. CaCO<sub>3</sub>-Talkum-Streichpigmentslurry nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er besteht aus den folgenden vier covermahlenen Bestandteilen, 25

- a. 33—56 Gew.-% CaCO<sub>3</sub>
- b. 14—37 Gew.-% Talkum
- c. 25—36 Gew.-% H<sub>2</sub>O und 30
- d. einer Hilfsstoffkombination aus
- 0,2—1,2 Gew.-% handelsüblicher Mahlhilfsmittel und
- 0,2—0,6 Gew.-% handelsüblicher Dispergiermittel

und daß das Pigmentgemenge einen mittleren statistischen Teilchendurchmesser von 0,4 µm—1,5 µm aufweist. 35

5. CaCO<sub>3</sub>-Talkum-Streichpigmentslurry nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er besteht aus den folgenden vier covermahlenen Bestandteilen, 40

- a. 39—51 Gew.-% CaCO<sub>3</sub>
- b. 18—31 Gew.-% Talkum
- c. 27—33 Gew.-% H<sub>2</sub>O und
- d. einer Hilfsstoffkombination aus
- 0,3—0,8 Gew.-% handelsüblicher Mahlhilfsmittel und 45
- 0,25—0,5 Gew.-% handelsüblicher Dispergiermittel

und daß das Pigmentgemenge einen mittleren statistischen Teilchendurchmesser von 0,4 µm—1,5 µm aufweist.

6. CaCO<sub>3</sub>-Talkum-Streichpigmentslurry nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er besteht aus den folgenden vier covermahlenen Bestandteilen: 50

- a. 44—48 Gew.-% CaCO<sub>3</sub>
- b. 21—25 Gew.-% Talkum 55
- c. 28,2—32,2 Gew.-% Wasser und
- d. einer Hilfsstoffkombination aus
- 0,35—0,45 Gew.-% handelsüblicher Mahlhilfsmittel und
- 0,35—0,45 Gew.-% handelsüblicher Dispergiermittel

und daß das Pigmentgemenge einen mittleren statistischen Teilchendurchmesser von 0,4 µm—1,5 µm aufweist. 60

7. CaCO<sub>3</sub>-Talkum-Streichpigmentslurry nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigmentgemenge einen mittleren statistischen Teilchendurchmesser von 0,7—1,3 µm aufweist. 65

8. CaCO<sub>3</sub>-Talkum-Streichpigmentslurry nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigmentgemenge folgende Korngrößenverteilung aufweist:

- a. 96—100% an Teilchen < 10 µm
- b. 60— 92% an Teilchen < 2 µm
- c. 35— 70% an Teilchen < 1 µm
- d. 3—28% an Teilchen < 0,2 µm,

5

jeweils bezogen auf den Äquivalentdurchmesser der Teilchen.

9. CaCO<sub>3</sub>-Talkum-Streichpigmentslurry nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigmentgemenge einen mittleren statistischen Teilchendurchmesser von 0,8—1,1 µm aufweist.

10

10. CaCO<sub>3</sub>-Talkum-Streichpigmentslurry nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigmentgemenge folgende Korngrößenverteilung aufweist:

- a. 98—100% an Teilchen < 10 µm
- b. 68— 85% an Teilchen < 2 µm
- c. 43— 62% an Teilchen < 1 µm
- d. 9— 22% an Teilchen < 0,2 µm,

15

jeweils bezogen auf den Äquivalentdurchmesser der Teilchen.

11. CaCO<sub>3</sub>-Talkum-Streichpigmentslurry nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigmentgemenge einen mittleren statistischen Teilchendurchmesser von 0,9 µm aufweist.

20

12. CaCO<sub>3</sub>-Talkum-Streichpigmentslurry nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigmentgemenge folgende Korngrößenverteilung aufweist:

- a. 99% an Teilchen < 10 µm
- b. 78% an Teilchen < 2 µm
- c. 53% an Teilchen < 1 µm
- d. 28% an Teilchen < 0,2 µm,

25

jeweils bezogen auf den Äquivalentdurchmesser der Teilchen.

13. CaCO<sub>3</sub>-Talkum-Streichpigmentslurry nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Mahlhilfsmittel ein wasserlösliches Polymer oder Copolymer mit einem Gehalt an sauren Gruppen, ausgewählt aus Carboxylgruppen und/oder Sulfonsäuregruppen oder eines ihrer wasserlöslichen Salze ist.

30

14. CaCO<sub>3</sub>-Talkum-Streichpigmentslurry nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Mahlhilfsmittel aus den Polymeren und/oder Copolymeren von Acrylsäuren besteht.

35

15. CaCO<sub>3</sub>-Talkum-Streichpigmentslurry nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Mahlhilfsmittel durch die Polymeren und/oder Copolymeren von Acrylsäuren gebildet wird, die vollständig neutralisiert sind durch a) mindestens ein Neutralisationsmittel mit einer monovalenten Funktion und b) mindestens ein Neutralisationsmittel mit einer polyvalenten Funktion oder ein Amin.

40

16. CaCO<sub>3</sub>-Talkum-Streichpigmentslurry nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Mahlhilfsmittel aus der Fraktion der vollständig neutralisierten Acrylsäurepolymeren und/oder -copolymeren besteht, die eine spezifische Viskosität zwischen 0,3 und 0,8 besitzt.

45

17. CaCO<sub>3</sub>-Talkum-Streichpigmentslurry nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Mahlhilfsmittel ein Polymerisat oder Copolymerisat von wenigstens einem der Monomeren und/oder Comonomeren aus der Gruppe der Acryl-, Methacryl-, Itacon-, Croton-, Fumarsäure und Maleinsäureanhydrid ist.

50

18. CaCO<sub>3</sub>-Talkum-Streichpigmentslurry nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Mahlhilfsmittel ein Na-Ca-Salz einer Polyacrylsäure ist.

19. CaCO<sub>3</sub>-Talkum-Streichpigmentslurry nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel ein wasserlösliches Polymer oder Copolymer mit einem Gehalt an sauren Gruppen, ausgewählt aus Carboxylgruppen und/oder Sulfonsäuregruppen oder eines ihrer wasserlöslichen Salze ist.

55

20. CaCO<sub>3</sub>-Talkum-Streichpigmentslurry nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel aus den Polymeren und/oder Copolymeren von Acrylsäure besteht.

21. CaCO<sub>3</sub>-Talkum-Streichpigmentslurry nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel ein Kaliumsalz einer Polyacrylsäure ist.

60

22. CaCO<sub>3</sub>-Talkum-Streichpigmentslurry nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel ein Kaliumsalz eines Copolymerisats aus Acrylsäure und Butylacrylsäure ist.

23. Verfahren zur Herstellung des CaCO<sub>3</sub>-Talkum-Streichpigmentslurries nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in an sich bekannter Weise das vorzerkleinerte CaCO<sub>3</sub> mit dem vorzerkleinerten Talkum in wäßriger Suspension unter Zusatz der Hilfsstoffkombination naß covermahlen wird.

65

24. Verwendung des CaCO<sub>3</sub>-Talkum-Streichpigmentslurries nach einem oder mehreren der vorhergehenden

den Ansprüche in der Papierindustrie.

25. Verwendung des  $\text{CaCO}_3$ -Talkum-Streichpigmentslurries nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung einer Streichmasse für die Papierindustrie.

26. Verwendung des  $\text{CaCO}_3$ -Talkum-Streichpigmentslurries nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung einer Streichmasse für Tiefdruckpapiere. 5

27. Verwendung des  $\text{CaCO}_3$ -Talkum-Streichpigmentslurries nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung einer Streichmasse für leichtgewichtige gestrichene Tiefdruckpapiere (LWC).

28. Verwendung des  $\text{CaCO}_3$ -Talkum-Streichpigmentslurries nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von leichtgewichtigen gestrichenen Tiefdruckpapieren (LWC) bei hoher Auftragsgeschwindigkeit (bis 1500 m/min). 10

29. Verwendung des  $\text{CaCO}_3$ -Talkum-Streichpigmentslurries nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Rollen-Offsetpapieren.

30. Verwendung des  $\text{CaCO}_3$ -Talkum-Streichpigmentslurries nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von leichtgewichtigen gestrichenen Rollen-Offsetpapieren (LWC-Rollen-Offsetpapieren). 15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -





## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b> <b>C09D 17/00, C09C 1/00, D21H 19/38, 19/58</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale: WO 99/52984</b> <b>(43) Date de publication internationale: 21 octobre 1999 (21.10.99)</b>
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/IB99/00941 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 6 avril 1999 (06.04.99)  <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 98/04714 9 avril 1998 (09.04.98) FR 98/15244 30 novembre 1998 (30.11.98) FR  <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> PLUESS-STAUFER AG [CH/CH]; CH-4665 Oftringen (CH).  <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> GANE, Patrick, A., C. [CH/CH]; Weissensteinweg 5, CH-4852 Rothrist (CH). BURI, Matthias [CH/CH]; Mätteliweg 20, CH-4852 Rothrist (CH).  <b>(74) Mandataire:</b> RICHEBOURG, Michel; Cabinet Michel Richebourg, Le Clos du Golf, 69, rue Saint-Simon, F-42000 Saint-Etienne (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> AU, BR, CA, CN, CZ, HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SI, SK, TR, US, ZA, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i>
<b>(54) Title:</b> COMPOSITE COMPOSITIONS OF CO-STRUCTURED OR CO-ADSORBED ORGANIC OR MINERAL PIGMENTS OR FILLERS AND THEIR USES  <b>(54) Titre:</b> COMPOSITIONS COMPOSITES DE CHARGES OU PIGMENTS MINÉRAUX OU ORGANIQUES CO-STRUCTURES OU CO-ADSORBES ET LEURS UTILISATIONS  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns composite compositions of co-structured or co-adsorbed fillers containing at least two different types of mineral or organic fillers or pigments and their use in papermaking, for the mass or the coating or any other surface treatment for paper, wood, metal, plastic or cement and in the fields of aqueous or non-aqueous paints and plastics. The invention also concerns coating slips, filler composition for non-coated mass and base paper sheets for coating containing them.</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>Compositions composites de charges ou pigments minéraux ou organiques co-structurés ou co-adsorbés contenant au moins deux charges ou pigments minéraux ou organiques de nature différente ainsi que leurs utilisations dans le domaine papetier pour la fabrication du papier, la masse ou le couchage ou encore tout autre traitement de surface du papier, du bois, du métal, du plastique ou du ciment ainsi que dans les domaines des peintures aqueuses ou non aqueuses ainsi que des matières plastiques. Saucés de couchage, composition de charge de masse non couchée et feuilles de papier de base pour couchage les contenant.</p>		

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CN	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

COMPOSITIONS COMPOSITES DE CHARGES OU PIGMENTS MINÉRAUX OU  
ORGANIQUES CO-STRUCTURES OU CO-ADSORBES ET LEURS UTILISATIONS

5 La présente invention concerne le domaine des compositions composites de charges ou pigments minéraux ou organiques contenant au moins deux charges ou pigments minéraux ou organiques de nature différente ainsi que leurs utilisations dans le domaine papetier pour la fabrication du papier, la masse ou le couchage ou encore tout autre traitement de surface du papier ainsi que dans les domaines des  
10 peintures aqueuses ou non aqueuses ainsi que des matières plastiques.

Les pigments ou charges composites sont couramment employés de nos jours pour tout type de fabrication du papier, la masse, le couchage ou tout autre traitement de surface du papier pour améliorer la qualité du papier telle que par exemple les  
15 propriétés d'opacité, de blancheur, de brillance des feuilles de papier ou encore des caractéristiques d'imprimabilité.

Une technique couramment utilisée pour l'obtention des pigments ou charges composites consiste à mélanger une charge minérale, telle que par exemple un  
20 carbonate de calcium naturel avec une charge minérale telle que par exemple le talc (FR 2 526 061) ou bien encore une charge minérale telle que le talc avec une autre charge minérale telle que le kaolin calciné (EP 0 365 502).

Deux autres types de procédés sont également connus, dans l'art antérieur pour  
25 permettre de mettre au point des pigments ou charges composites répondant aux critères nécessaires à leur utilisation dans le domaine papetier.

Une première catégorie de ces procédés connus dans l'art antérieur est relative à la formation de réseaux entre les particules pigmentaires créant ainsi de nombreux  
30 vides internes qui sont alors la cause des améliorations des propriétés optiques des charges pigmentaires parfois mesurées par un coefficient de diffusion de la lumière S.

Ainsi le brevet WO 92/08755 décrit un procédé de formation d'agrégats par floculation et éventuellement par précipitation in situ du carbonate de calcium, cette floculation étant consécutive aux interactions ioniques obtenues par la mise en œuvre de polymères anioniques de haut poids moléculaire pour floculer les  
5 particules minérales auxquelles sont ajoutés, à la surface du minéral, des cations multivalents tels que l'ion calcium.

De même le brevet US 5,449,402 révèle un produit obtenu par une méthode de création de vides internes basée sur des interactions ioniques ou électrostatiques  
10 tout comme l'US 5,454,864 ou encore l'US 5,344,487 ou le EP 0 573 150 qui proposent un pigment composite dont la préparation est basée sur les forces d'attraction ionique.

Ces procédés basés sur les forces d'attraction ionique sont sensibles aux forces  
15 ioniques mises en jeu dans les formulations de sauce de couchage papetière ou de charge de masse du papier et ne garantissent pas la mise en œuvre de ces pigments dans les applications telles que le couchage ou la charge de masse du papier.

Une deuxième catégorie de ces méthodes connues dans l'art antérieur pour obtenir  
20 des pigments à caractéristique optique améliorée fait appel à l'utilisation de composés organiques du silicium (US 4,818,294 ; US 5,458,680) ou des composés à base de chlorures (US 4,820,554 ; US 4,826,536 ; WO 97/24406).

Enfin une dernière méthode connue pour améliorer la blancheur (WO 97/32934)  
25 consiste à revêtir les particules pigmentaires par une autre particule pigmentaire telle que de très fines particules de carbonate de calcium précipité. Mais une telle méthode n'est pas basée sur la mise en œuvre d'un agent liant organique créant une co-structure.

30 Face à ce problème d'amélioration des propriétés optiques telles que par exemple l'opacité, la blancheur, la coloration ou la brillance ou bien encore d'amélioration des caractéristiques d'imprimabilité, la Demanderesse a, selon l'invention, mis au

point des compositions composites, sèches ou non aqueuses ou encore aqueuses, de charges ou pigments minéraux ou organiques permettant d'améliorer au moins l'une des propriétés optiques ou d'imprimabilité requises dans les différents domaines d'applications tout en obtenant une composition macroscopiquement homogène et stable malgré les forces ioniques présentes dans les formulations bien connues telles que les sauces de couchage papetières offset ou rotogravure ou encore la charge de masse du papier.

Ainsi, un des buts de l'invention est d'obtenir des compositions composites sèches ou non aqueuses ou encore aqueuses de charges ou pigments minéraux ou organiques contenant au moins deux charges ou pigments minéraux ou organiques de nature physique ou chimique différente.

Les compositions composites de charges ou pigments minéraux ou organiques selon l'invention et ayant les qualités précitées constituant un autre but de l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent :

a) au moins deux charges ou pigments minéraux ou organiques dont au moins l'une présente une surface dotée d'au moins un site hydrophile et au moins l'autre présente une surface dotée d'au moins un site organophile

b) au moins un agent liant  
et en ce qu'elles sont co-structurées ou co-adsorbées c'est-à-dire en ce que les différentes particules minérales ou organiques présentent une cohésion structurelle apportée par la création d'une liaison ou d'une adhésion entre au moins deux particules à états de surface différente.

Ainsi dans toute la suite de la description, par les mots co-structure ou co-structurés ou co-adsorbés, la Demanderesse entend la création d'une liaison entre au moins deux charges ou pigments quelconques par la formation d'une structure comparable à une liaison ou une adhésion entre la surface d'une charge ou pigment présentant au moins un site hydrophile et la surface de l'autre charge ou

pigment présentant au moins un site organophile à l'aide d'un agent liant qui est un composé organique. Ce liant peut être supporté par un gaz comme l'air ou tout autre gaz.

- 5 En outre, un autre but de l'invention est la mise au point de compositions composites stables permettant leur transport et leur stockage pendant plusieurs semaines.

- 10 Un autre but de l'invention est encore la mise au point d'une composition composite de structure macroscopiquement homogène, ce qui se traduit par la mise au point de sauces de couchage papetières macroscopiquement stables et contenant les compositions aqueuses composites précitées.

- 15 De plus, un autre but de l'invention est l'utilisation de ces compositions composites de charges ou de pigments minéraux ou organiques dans la fabrication du papier, la masse et/ou le couchage et/ou tout autre composition de traitement de surface du papier ainsi que dans le domaine des peintures et dans le domaine des matières plastiques.

- 20 Enfin un autre but de l'invention est la mise au point de suspensions contenant les compositions composites de l'invention ainsi que la mise au point de sauces de couchage papetières ou de compositions de traitement de surface du papier ou encore de compositions de charge de masse non couchée présentant une  
25 amélioration d'au moins une des propriétés telles que l'opacité, la blancheur, la brillance ou l'imprimabilité.

- Il est à noter que l'amélioration de ces propriétés dépend du domaine d'application et que l'homme du métier saura adapter les propriétés à l'application fine recherchée.

30

Ces buts sont atteints grâce à la mise en contact de la surface d'un des pigments ou charges avec la surface de l'autre des pigments ou charges en présence d'un

agent liant de manière à ce que cette mise en contact crée la formation d'une structure, entre au moins deux particules minérales ou organiques de nature physique ou chimique différente, c'est-à-dire crée la formation d'une structure entre elles, au moins l'une d'entre elles présentant une surface dotée d'au moins un site hydrophile et au moins l'une d'entre elles présentant une surface munie d'au moins un site organophile.

Par particule minérale ou organique présentant une surface dotée d'au moins un site hydrophile, la Demanderesse entend une particule minérale ou organique partiellement ou totalement mouillable par des substances polaires sans l'influence d'un quelconque composé externe et plus particulièrement partiellement ou totalement mouillable par de l'eau.

Les particules minérales ou organiques présentant une surface dotée d'au moins un site hydrophile peuvent être de natures physiques ou chimiques très diverses telles que le carbonate de calcium naturel comme par exemple la craie, la calcite, le marbre ou toute autre forme de carbonate de calcium naturel pouvant notamment provenir de procédé de recyclage, le carbonate de calcium précipité, les dolomies, les hydroxydes d'aluminium cristallins ou amorphes, les silicates précipités naturels ou synthétiques, le sulfate de calcium, le dioxyde de titane, le blanc satin, les wollastonites, la huntite, les argiles calcinées par exemple provenant de recyclage, l'amidon, ou encore tout type de particules minérales ou organiques organophiles ayant subi un traitement physique tel que par exemple Corona ou chimique de manière à présenter au moins un site hydrophile.

Par particule minérale ou organique présentant une surface dotée d'au moins un site organophile, la Demanderesse entend une particule minérale ou organique partiellement ou totalement mouillable par un fluide organique ou une substance organique, cette mouillabilité étant distincte des mécanismes d'adsorption tels que l'attraction électrostatique ou la complexation.

Par particule minérale ou organique présentant une surface munie d'au moins un site organophile, la Demanderesse entend une particule minérale ou organique de natures physiques ou chimiques très diverses telles que les talcs, les micas, les kaolins calcinés ou non, ou encore l'oxyde de zinc ou les pigments de fer transparents ou encore les pigments colorants comme le bleu de phtalocyanine, les pigments synthétiques à base de polystyrène, les résines urée-formol, le noir de carbone, les fibres et farines de cellulose ou encore tout type de particules minérales ou organiques hydrophiles mais qui, après un traitement chimique ou physique présente au moins un site organophile c'est-à-dire est mouillable par un fluide organique ou une substance organique.

Il est à noter que les quantités et rapports pondéraux secs des divers charges ou pigments constitutifs des compositions composites selon l'invention varient de 0,1 % à 99,9 % en fonction de la nature des divers pigments ou charges et préférentiellement varient de 25 % à 95 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges ou pigments, pour les charges ou pigments minéraux ou organiques présentant une surface dotée d'au moins un site hydrophile et varient préférentiellement entre 75 % et 5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges ou pigments, pour les charges ou pigments minéraux ou organiques présentant une surface dotée d'au moins un site organophile.

Cette création d'une liaison ou d'une co-structure est mise en évidence par le comportement rhéologique des compositions composites ainsi que par les propriétés d'homogénéité des sauces de couchage papetières, ou d'imprimabilité du papier.

Elle se traduit également par une opacité accrue des feuilles de papier sans bois chargées à 75,5 g/m<sup>2</sup> avec les compositions composites de l'invention. Cette opacité est mesurée selon la norme DIN 53146 et la mise en œuvre d'un spectrophotomètre Elrepho 2000 de Datacolor AG (Suisse).



Ainsi les compositions composites de charges ou pigments minéraux ou organiques selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles sont co-structurées ou co-adsorbées c'est-à-dire en ce qu'elles possèdent une limite d'écoulement, déterminée par la mesure du viscoélasticimètre Stress Tech<sup>®</sup>, élevée à savoir  
5 supérieure et préférentiellement au moins quatre fois supérieure à celle du simple mélange de charges ou pigments correspondants.

Les compositions composites de charges ou pigments minéraux ou organiques selon l'invention se caractérisent aussi en ce que les différentes particules  
10 minérales ou organiques présentent une cohésion que reflète l'homogénéité macroscopique de la suspension de la composition composite et/ou de la sauce de couchage comprenant la composition composite. Cette homogénéité macroscopique s'exprime par la mesure de la teneur d'un des pigments ou charges en deux endroits bien distincts de la suspension ou de la sauce de couchage après  
15 plusieurs heures ou plusieurs jours de repos.

En outre, les compositions composites de charges ou pigments minéraux ou organiques selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent au moins un agent liant. Cet agent liant est un composé organique, pouvant être supporté  
20 par un gaz comme l'air ou tout autre gaz. Cet agent liant, composé organique doit être partiellement ou totalement mouillé par les surfaces des pigments ou charges destinés à être mis en contact. De manière préférentielle, cet agent liant est choisi parmi les polymères et/ou copolymères acryliques ou vinyliques ou encore polycondensats ou produits de polyaddition tels que par exemple les polymères ou  
25 copolymères, dans leur état totalement acide ou partiellement neutralisé ou totalement neutralisé par des agents de neutralisation contenant des cations monovalents ou polyvalents ou leurs mélanges, de l'un au moins des monomères tels que l'acide acrylique et/ou méthacrylique, itaconique, crotonique, fumarique, anhydride maléique ou encore, isocrotonique, aconitique, mésaconique, sinapique,  
30 undécylénique, angélique et/ou leurs esters respectifs, l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique, l'acroléine, l'acrylamide et/ou méthacrylamide, le méthacrylamido propyl triméthyl ammonium chlorure ou sulfate, le méthacrylate

de triméthyl ammonium éthyl chlorure ou sulfate, ainsi que leurs homologues en acrylate et en acrylamide quaternisés ou non et/ou le diméthyldiallylchlorure, la vinylpyrrolidone ou bien encore un agent liant choisi parmi les acides gras linéaires ou ramifiés, ou les alcools gras linéaires ou ramifiés, ou encore les amines grasses linéaires ou ramifiées ou cycliques, saturés ou non ou bien encore  
5 choisi parmi les sels quaternaires préférentiellement à chaînes grasses linéaires ou ramifiées d'origine végétale ou non.

Cet agent liant peut encore être choisi parmi l'un au moins des monomères précités ou leurs mélanges sous la forme du ou des monomères eux-mêmes poly-  
10 mériques en présence d'au moins une des particules minérales ou organiques.

En outre, il est à noter que l'optimisation du poids moléculaire de l'agent liant dépend de sa nature chimique.  
15

Selon l'invention, l'agent liant est présent dans la composition composite à raison de 0,01 % à 10 % préférentiellement de 0,10 % à 1,5 % en poids sec par rapport au poids sec total des charges ou pigments.  
20

Les compositions composites selon l'invention peuvent éventuellement être dispersées dans l'eau, dans des mélanges eau-solvants ou dans d'autres solvants à l'aide d'un ou plusieurs agents dispersants bien connus de l'homme de l'art, entre autre ceux décrits dans les brevets EP 0 100 947, EP 0 542 643 ou EP 0 542 644.  
25

Il est également important de noter que les compositions composites co-structurées selon l'invention sont compatibles avec d'autres compositions aqueuses de charges minérales ou organiques, c'est-à-dire qu'elles forment un mélange stable et homogène lorsqu'elles sont simplement mélangées à ces autres suspensions, alors qu'il y a impossibilité d'obtenir une suspension homogène s'il  
30 n'est pas mis en œuvre une composition composite co-structurée selon l'invention.

Les saucés de couchage papetièré et/ou les compositions de traitement de surface du papier, du bois, du métal, du plastique ou du ciment et/ou les compositions de peinture aqueuse ou non aqueuse selon l'invention sont préparées de manière connue par l'homme du métier par mélange dans l'eau des compositions  
5 composites sèches ou non aqueuses ou aqueuses de charges ou pigments minéraux ou organiques selon l'invention et d'un ou plusieurs liants d'origine naturelle ou synthétique tels que par exemple l'amidon, la carboxyméthylcellulose, les alcools polyvinyliques ou encore des latex ou dispersions polymères du type styrène-butadiène ou styrène-acrylate ou encore des dispersions polymères acryliques ou  
10 vinyliques ou autres.

Les saucés de couchage papetièré et/ou les compositions de traitement de surface du papier, du bois, du métal, du plastique ou du ciment et/ou les formulations de peinture aqueuse ou non aqueuse peuvent également contenir de manière connue  
15 des additifs usuels tels que des modificateurs de rhéologie, des charges organiques, des agents anti-mousse, des azurants optiques, des agents biocides, des lubrifiants, des hydroxydes alcalins, des colorants et autres.

20 De plus, les suspensions aqueuses contenant les compositions composites, les saucés de couchage papetièré et/ou les compositions de traitement de surface du papier, du bois, du métal, du plastique ou du ciment et/ou les formulations de peinture aqueuse ou non aqueuse ou encore les compositions de charge de masse non couchée selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent les  
25 compositions composites sèches ou non aqueuses ou aqueuses selon l'invention.

Les suspensions aqueuses contenant les compositions composites, les saucés de couchage papetièré et/ou les compositions de traitement de surface du papier, du  
30 bois, du métal, du plastique ou du ciment et/ou les formulations de peinture aqueuse ou non aqueuse selon l'invention se caractérisent aussi en ce qu'elles sont macroscopiquement homogènes.

Cette homogénéité macroscopique se détermine par la mesure de la quantité de l'une des charges en surface et au fond du flacon contenant la sauce de couchage diluée à 40 % ou 20 % en matière sèche.

- 5 La comparaison de cette quantité de l'une des charges en ces deux points « haut » et « bas » de la composition selon l'invention avec la quantité de l'une des charges en ces deux points « haut » et « bas » du simple mélange permet alors d'apprécier qu'il n'y a presque pas de migration de l'une des charges dans une partie préférentielle de la composition selon l'invention à l'inverse de ce qui se passe  
10 pour un simple mélange.

Cette homogénéité macroscopique des compositions composites selon l'invention se traduit par une meilleure homogénéité dans la feuille de papier en raison d'une rétention et d'une distribution plus homogène.

- 15 En outre les suspensions aqueuses contenant les compositions composites selon l'invention, les sauces de couchage papetières selon l'invention et/ou les compositions de traitement de surface du papier, selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles possèdent une limite d'écoulement, déterminée par la mesure du viscoélasticimètre Stress Tech<sup>®</sup>, élevée à savoir supérieure et préférentiellement  
20 au moins quatre fois supérieure à celle de l'art antérieur.

- De plus les suspensions aqueuses selon l'invention ou les sauces de couchage selon l'invention ou les compositions de traitement de surface du papier selon  
25 l'invention ou encore les compositions de charge de masse non couchée selon l'invention présentent éventuellement au moins une des propriétés optiques telles que l'opacité ou la blancheur ou la brillance ou des propriétés d'imprimabilité ou de densité d'impression améliorées.

- 30 De même, les formulations de peinture aqueuse ou non aqueuse contenant les compositions composites selon l'invention présentent l'avantage d'une opacité accrue.

Ainsi, de manière préférentielle, les suspensions aqueuses contenant les compositions composites de l'invention ou les sauces de couchage selon l'invention ou les compositions de traitement de surface du papier, du bois, du métal, du plastique ou du ciment et/ou les formulations de peinture aqueuse ou non aqueuse selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles possèdent un coefficient de diffusion de la lumière S supérieur à celui des simples mélanges correspondants.

Les compositions de charge de masse non couchée selon l'invention se caractérisent, de manière préférentielle, en ce qu'elles possèdent une opacité, déterminée selon la norme DIN 53146, supérieure à celle des simples mélanges correspondants.

De même, de manière préférentielle, les suspensions aqueuses contenant les compositions composites de l'invention ou les sauces de couchage selon l'invention ou les compositions de traitement de surface du papier ou les compositions de charge de masse non couchée selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles possèdent une blancheur, déterminée selon la norme TAPPI T452 ISO 2470, supérieure à celle des simples mélanges correspondants.

De manière préférentielle, les sauces de couchage ou les compositions de traitement de surface du papier selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles possèdent une brillance TAPPI 75° selon Lehmann supérieure à celle d'une sauce de couchage contenant les simples suspensions des mélanges correspondants.

Enfin, et de manière préférentielle, les sauces de couchage ou les compositions de traitement de surface du papier ou les compositions de charge de masse non couchée selon l'invention, se caractérisent en ce que la courbe, déterminée selon le test d'imprimabilité ISIT dont le mode opératoire est explicité à l'exemple 9 et représentant la force de décollement d'encre en fonction du temps, possède des pentes de montée et de descente plus faibles et une valeur maximale plus élevée que les sauces de couchage ou les compositions de traitement de surface du papier

ou les compositions de charge de masse non couchée contenant les simples suspensions des mélanges correspondants.

5 De plus, les feuilles de papier contenant, dans la masse, les compositions composites selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles possèdent une blancheur, déterminée selon la norme TAPPI T452 ISO 2470, supérieure aux  
10 feuilles de papier contenant, dans la masse, les simples suspensions des mélanges de charges ou pigments correspondants et en ce qu'elles possèdent une opacité, mesurée selon la norme DIN 53146, supérieure aux feuilles de papier contenant les simples suspensions des mélanges de charges ou pigments correspondants.

La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce aux exemples suivants, qui ne sauraient être limitatifs et notamment quant à l'ordre d'introduction des divers constituants des compositions composites.

15

EXEMPLE 1 :

Cet exemple concerne la préparation des compositions composites contenant différents pigments ou charges.

20 Les viscosités spécifiques mentionnées dans tous les exemples sont déterminées par la méthode définie dans le EP 0 542 643.

Essai n° 1 :

25 Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 750 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % d'un marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un copolymère acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec 250 grammes sec d'une  
30 suspension aqueuse de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 µm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 contenant 0,08 % en poids sec de soude, 1,4 % en poids sec d'un polyoxyde d'alkylène et 0,15 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité

spécifique égale à 0,4 pour obtenir une suspension aqueuse à 70 % de concentration d'un mélange marbre-talc.

Essai n° 2 :

- 5 Pour cet essai, illustrant l'invention, on réalise la préparation de la composition aqueuse co-structurée selon l'invention par l'introduction dans un mélangeur et sous agitation de :
- 750 grammes sec de marbre norvégien de granulométrie telle que 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminée par la mesure Sédigraph
  - 10 5100,
  - 250 grammes sec d'un talc provenant de Finlande de granulométrie telle que 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminée par la mesure Sédigraph 5100,
  - 5 grammes sec d'un agent liant copolymère acrylique de composition
  - 15 monomérique égale à 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène.
  - la quantité d'eau nécessaire à la formation de la composition aqueuse co-structurée selon l'invention, à 65% de concentration en matière sèche.
- 20 Après 30 minutes d'agitation et de formation de la co-structure entre les grains de marbre et de talc à l'aide de l'agent liant, il est ajouté, à la composition selon l'invention, 5,2 grammes sec d'un agent dispersant de l'art antérieur à savoir un polyacrylate partiellement neutralisé à la soude et de viscosité spécifique égale à 0,5 ainsi que le complément de soude et d'eau nécessaire pour obtenir une
- 25 suspension aqueuse de la composition composite selon l'invention présentant une concentration en matière sèche égale à 59,1 % et un pH entre 9 et 10.

Essai n° 3 :

- 30 Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 750 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de craie de Champagne de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et contenant 0,80 % en poids sec d'un polyacrylate de

sodium de viscosité spécifique égale à 0,5 avec 250 grammes sec d'une suspension aqueuse d'un talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100 contenant 0,08 % en poids sec de soude, 1,4 % en poids sec d'un polyoxyde d'alkylène et 0,15 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4 pour obtenir une suspension aqueuse à 62,1 % de concentration d'un mélange craie-talc.

10     Essai n° 4 :

Cet essai, illustrant l'invention, est réalisé avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n° 2, en remplaçant le marbre par de la craie de Champagne de même granulométrie.

15     On obtient ainsi une suspension aqueuse de la composition composite co-structurée selon l'invention, (75 % en poids sec de craie - 25 % en poids sec de talc) à 57 % de concentration en matière sèche.

20     Essai n° 5 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 750 grammes sec d'une suspension aqueuse à 51 % de carbonate de calcium précipité de granulométrie équivalente à 60 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et dispersé avec 0,3 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,7 avec 250 grammes sec d'une suspension aqueuse d'un talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100 contenant 0,08 % en poids sec de soude, 1,4 % en poids sec d'un polyoxyde d'alkylène et 0,15 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4 pour obtenir une suspension aqueuse à 54,5 % d'un mélange carbonate de calcium précipité-talc.



Essai n° 6 :

Cet essai, illustrant l'invention, est réalisé avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n° 2, en remplaçant le marbre par du carbonate de calcium précipité de granulométrie équivalente à 60 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$ .

On obtient ainsi une suspension aqueuse de la composition composite co-structurée selon l'invention, (75 % en poids sec de carbonate de calcium précipité - 25 % en poids sec de talc) à 58 % de concentration en matière sèche.

10

Essai n° 7 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 750 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et contenant 1,00 % en poids sec d'un copolymère acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec 250 grammes sec d'une suspension aqueuse d'un mica autrichien de granulométrie équivalente à 18 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et contenant 0,25 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4 pour obtenir une suspension aqueuse à 68,6 % de concentration d'un mélange marbre-mica.

15

20

Essai n° 8 :

Cet essai, illustrant l'invention, est réalisé avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n° 2, en remplaçant le talc par du mica autrichien de granulométrie équivalente à 18 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$ .

25

On obtient ainsi une suspension aqueuse de la composition composite co-structurée selon l'invention, (75 % en poids sec de marbre - 25 % en poids sec de mica) à 61,3 % de concentration en matière sèche.

30

Essai n° 9 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 750 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un copolymère acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec 250 grammes sec d'une suspension aqueuse d'un kaolin anglais de granulométrie équivalente à 64 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100 contenant 0,2 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4 pour obtenir une suspension aqueuse à 70,2 % de concentration d'un mélange marbre-kaolin.

Essai n° 10 :

Cet essai, illustrant l'invention, est réalisé avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n° 2, en remplaçant le talc par du kaolin anglais de granulométrie équivalente à 64 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100.

On obtient ainsi une suspension aqueuse de la composition composite co-structurée selon l'invention, (75 % en poids sec de marbre - 25 % en poids sec de kaolin) à 62,1 % de concentration en matière sèche.

Essai n° 11 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 750 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  mesuré par analyse Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un copolymère acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec 250 grammes sec d'une suspension aqueuse d'un dioxyde de titane de type rutil de granulométrie équivalente à 86 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100 contenant 0,32 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité

spécifique égale à 0,4 pour obtenir une suspension aqueuse à 71,5 % de concentration d'un mélange marbre-dioxyde de titane.

Essai n° 12 :

5 Pour cet essai, illustrant l'invention, la préparation de la composition co-structurée est réalisée avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n° 2, en remplaçant le talc par du dioxyde de titane de type rutile de granulométrie équivalente à 86 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm.

Après la formation de la co-structure entre les grains de marbre et de dioxyde de titane à l'aide de l'agent liant, il est ajouté, 0,15 % en poids sec d'un agent dispersant de l'art antérieur à savoir un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,5.

On obtient alors une suspension aqueuse de la composition composite co-structurée selon l'invention, (75 % en poids sec de marbre - 25 % en poids sec de dioxyde de titane) à 58,8 % de concentration en matière sèche.

Essai n° 13 :

20 Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 750 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm mesuré par analyse Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un copolymère acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec :

25 - 125 grammes sec d'une suspension aqueuse de kaolin anglais de granulométrie équivalente à 64 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm mesuré par analyse Sédigraph 5100 et contenant 0,3 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4

30 - et 125 grammes sec d'une suspension aqueuse de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 µm mesuré par analyse Sédigraph 5100 et contenant 0,08 % en poids sec de soude, 1,4 % en poids sec d'un polyoxyde d'alkylène et 0,15 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4 de manière à obtenir

une suspension aqueuse à 70,2 % de concentration en matière sèche d'un mélange marbre-kaolin-talc.

Essai n° 14 :

- 5 Cet essai, illustrant l'invention, est réalisé avec un mode opératoire et du matériel identique en tout point à l'essai n° 2, en remplaçant la moitié du talc par du kaolin anglais de granulométrie équivalente à 64 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  mesurée par analyse Sédigraph 5100.
- 10 On obtient ainsi une suspension aqueuse de la composition composite co-structurée selon l'invention (75 % en poids sec de marbre - 12,5 % en poids sec de kaolin - 12,5 % en poids sec de talc) à 60,0 % de concentration en matière sèche.

Essai n° 15 :

- 15 Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 800 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  mesuré par analyse Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un copolymère acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec 200 grammes sec d'une suspension
- 20 aqueuse d'hydroxyde d'aluminium cristallin de granulométrie équivalente à 72 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et contenant 0,3 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,7 de manière à obtenir une suspension aqueuse à 70,9 % de concentration en matière sèche d'un mélange marbre-hydroxyde d'aluminium.

25

Essai n° 16 :

Pour cet essai, illustrant l'invention, on réalise la préparation de la composition aqueuse co-structurée selon l'invention par l'introduction dans un mélangeur et sous agitation de :

- 30 - 800 grammes sec de marbre norvégien de granulométrie telle que 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminée par la mesure Sédigraph 5100,

- 200 grammes sec d'un hydroxyde d'aluminium cristallin de granulométrie telle que 72 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminée par la mesure Sédigraph 5100,
- 4 grammes sec d'un agent liant copolymère acrylique de composition monomérique égale à 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène.
- la quantité d'eau nécessaire à la formation de la composition aqueuse co-structurée selon l'invention, à 65% de concentration en matière sèche.

10

Après 30 minutes d'agitation et de formation de la co-structure entre les grains de marbre et d'hydroxyde d'aluminium à l'aide de l'agent liant, il est ajouté, à la composition selon l'invention, 5,6 grammes sec d'un agent dispersant de l'art antérieur à savoir un polyacrylate partiellement neutralisé à la soude et de viscosité spécifique égale à 0,5 ainsi que le complément de soude et d'eau nécessaire pour obtenir une suspension aqueuse de la composition composite selon l'invention présentant une concentration en matière sèche égale à 60,3 % et un pH entre 9 et 10.

20

Essai n° 17 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 800 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  mesuré par analyse Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un copolymère acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec 200 grammes sec d'une suspension aqueuse d'un condensat urée-formol de surface spécifique égale à 17  $\text{m}^2/\text{g}$  mesurée selon la méthode BET (DIN 66132) et contenant 0,5 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,7 de manière à obtenir une suspension aqueuse à 45,1 % de concentration en matière sèche d'un mélange marbre-condensat d'urée-formol.

30

Essai n° 18 :

Cet essai, illustrant l'invention, est réalisé avec un mode opératoire et du matériel identique en tout point à l'essai n° 16, en remplaçant l'hydroxyde d'aluminium par un condensat urée-formol de surface spécifique égale à 17 m<sup>2</sup>/g mesurée selon la méthode BET (DIN 66132).

On obtient ainsi une suspension aqueuse de la composition composite co-structurée selon l'invention (80 % en poids sec de marbre - 20 % en poids sec d'un condensat urée-formol) à 51,2 % de concentration en matière sèche.

Essai n° 19 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 800 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm mesuré par analyse Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un copolymère acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec 200 grammes sec d'une suspension aqueuse de cellulose blanchie de granulométrie équivalente à 99 % des particules ont un diamètre inférieur à 75 µm mesuré par tamiseur à courant d'air du type Alpine LS 200 et contenant 0,5 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,7 de manière à obtenir une suspension aqueuse à 44,8 % de concentration en matière sèche d'un mélange marbre-cellulose blanchie.

Essai n° 20 :

Cet essai, illustrant l'invention, est réalisé avec un mode opératoire et du matériel identique en tout point à l'essai n° 16, en remplaçant l'hydroxyde d'aluminium par de la cellulose blanchie de granulométrie équivalente à 99 % des particules ont un diamètre inférieur à 75 µm mesurée par tamiseur à courant d'air du type Alpine LS 200.

On obtient ainsi une suspension aqueuse de la composition composite co-structurée selon l'invention (80 % en poids sec de marbre - 20 % en poids sec de

cellulose blanchie) à 46,9 % de concentration en matière sèche.

Essai n° 21 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 500 grammes sec  
5 d'une craie de Champagne de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont  
un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminée par la mesure Sédigraph 5100 avec 500  
grammes d'un talc australien de granulométrie équivalente à 25 % des particules  
ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminée par la mesure Sédigraph 5100 pour  
obtenir un mélange pulvérulent craie-talc à 100 % de concentration en matière  
10 sèche.

Essai n° 22 :

Pour cet essai, illustrant l'invention, on réalise la préparation de la composition  
co-structurée, sous forme de poudre selon l'invention, par l'introduction dans un  
15 mélangeur et sous agitation de :

- 500 grammes sec d'une craie de Champagne de granulométrie telle que 45 % des  
particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminée par la mesure Sédigraph  
5100,
- 500 grammes sec d'un talc provenant d'Australie de granulométrie telle que  
20 25 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminée par la mesure  
Sédigraph 5100,
- 10 grammes sec d'un agent liant copolymère acrylique de composition  
monomérique égale à 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de  
méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène.

25

Essai n° 23 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 900 grammes sec  
d'une suspension aqueuse d'un talc finlandais de granulométrie équivalente à 45%  
des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph  
30 5100 et contenant 0,08 % en poids sec de soude, 1,4 % en poids sec d'un  
polyoxyde d'alkylène et 0,15 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de  
viscosité spécifique égale à 0,4 avec 100 grammes sec d'un kaolin américain de

granulométrie équivalente à 91 % des particules ont un diamètre inférieur à 0,5 µm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 pour obtenir une suspension aqueuse à 67,8% de concentration d'un mélange talc-kaolin.

5

EXEMPLE 2 :

Cet exemple illustre la préparation de compositions composites selon l'invention à divers ratios de pigments ou charges.

10

A cet effet, on prépare, avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n° 2 à l'exception de la quantité d'eau qui est ajoutée en une seule fois pour obtenir la concentration en matière sèche finale, les compositions composites selon l'invention comprenant :

15

Essai n° 24 :

- 95 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 20 5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 µm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 25 0,1 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant copolymère acrylique composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- et remise en suspension aqueuse à 59,8 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,67 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé à la soude et de
- 30 viscosité spécifique égale à 0,54.



Essai n° 25 :

- 90 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 5 10 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 0,2 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant copolymère acrylique de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- 10 et remise en suspension aqueuse à 59,8 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,63 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé à la soude et de viscosité spécifique égale à 0,54.

15

Essai n° 26 :

- 85 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 20 15 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 0,3 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant copolymère acrylique composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- 25 et remise en suspension aqueuse à 34,0 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,78 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.
- 30

Essai n° 27 :

- 80 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 5 20 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 0,4 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant copolymère acrylique composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- 10 et remise en suspension aqueuse à 59,7 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,56 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé à la soude et de
- 15 viscosité spécifique égale à 0,54.

Essai n° 28 :

- 70 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 20 30 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 0,6 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant copolymère acrylique composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- 25 et remise en suspension aqueuse à 37,5 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,64 % en poids sec, par rapport au poids sec
- 30 total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.

Essai n° 29 :

- 70 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 5 30 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 0,6 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant copolymère acrylique composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- 10 et remise en suspension aqueuse à 58,0 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,49 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium partiellement neutralisé de viscosité spécifique égale à 0,5.
- 15

Essai n° 30 :

- 20 Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 700 grammes sec d'une suspension aqueuse d'un marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,7 avec 300 grammes sec d'une suspension aqueuse
- 25 de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100 contenant 0,08 % en poids sec de soude, 1,4 % en poids sec d'un polyoxyde d'alkylène et 0,15 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4 pour obtenir une suspension aqueuse à 66,4 % de concentration d'un mélange
- 30 marbre-talc.

Essai n° 31 :

Dans cet essai illustrant l'invention, on prépare, avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n° 29, la composition composite selon l'invention comprenant :

- 5            50 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu$ m déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 50 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un
- 10           diamètre inférieur à 2  $\mu$ m déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 1,0 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant copolymère acrylique composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- 15           et remise en suspension aqueuse à 59,8 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,7 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium partiellement neutralisé de viscosité spécifique égale à 0,5 et 0,2 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un condensat d'acide naphthalène sulfonique.
- 20

Essai n° 32 :

Comme dans l'essai précédent, on prépare la composition composite selon l'invention comprenant :

- 25           25 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu$ m déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 75 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un
- diamètre inférieur à 2  $\mu$ m déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 30           1,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant copolymère acrylique composé de 90 % en poids d'acide

acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène

et remise en suspension aqueuse à 56,6 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,63 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium partiellement neutralisé de viscosité spécifique égale à 0,5 et 0,05 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un condensat d'acide naphthalène-sulfonate.

10 EXEMPLE 3 :

Cet exemple illustre la préparation de compositions composites selon l'invention avec différentes quantités d'agent liant pour une même composition en pigment ou charge.

15

A cet effet, on prépare avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'exemple 2, les compositions composites selon l'invention comprenant comme charges :

20 75 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100

25 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100.

25 et comme liant différentes quantités d'un même agent liant.

Ces différentes quantités testées de l'agent liant copolymère acrylique de composition en monomères égale à 90% en poids d'acide acrylique et 10% en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène sont :

30

Essai n° 33

0,13 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de l'agent liant.

La remise en suspension aqueuse à 36,8 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,69 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.

5

Essai n° 34 :

0,25 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de l'agent liant.

10 La remise en suspension aqueuse à 36,6 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,69 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.

Essai n° 35 :

15 0,38 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de l'agent liant.

La remise en suspension aqueuse à 36,7 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,69 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.

20

Essai n° 36 :

1,25 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de l'agent liant.

25 La remise en suspension aqueuse à 36,1 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,69 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.

30

EXEMPLE 4 :

Cet exemple illustre la préparation de compositions composites selon l'invention avec des charges ou pigments de différentes granulométries.

A cet effet, on prépare avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'exemple 2, les compositions composites selon l'invention comprenant :

Essai n° 37 :

- 5           75 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 25 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un
- 10           diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant copolymère acrylique composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- 15           et remise en suspension aqueuse à 36,5 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,69 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.

20           Essai n° 38 :

- 75 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 35 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 25 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc
- 25           finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant copolymère acrylique composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25
- 30           moles d'oxyde d'éthylène
- et remise en suspension aqueuse à 36,4 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,69 % en poids sec, par rapport au poids sec

total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.

Essai n° 39 :

- 5        75 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 25 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc australien de granulométrie équivalente à 25 % des particules ont un
- 10        diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant copolymère acrylique composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrilphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- 15        et remise en suspension aqueuse à 35,4 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,52 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

20        Essai n° 40 :

- 75 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 25 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc américain de granulométrie équivalente à 35 % des particules ont un
- 25        diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  mesuré par la méthode Sédigraph 5100
- 0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant copolymère acrylique composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrilphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- 30        et remise en suspension aqueuse à 36,1 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,52 % en poids sec, par rapport au poids sec



total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

Essai n° 41 :

- 5        50 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de craie de champagne de granulométrie équivalente à 36 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu$ m déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 50 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc australien de granulométrie équivalente à 25 % des particules ont un
- 10       diamètre inférieur à 2  $\mu$ m déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 2 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant copolymère acrylique composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- 15       et remise en suspension aqueuse à 59 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,35 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

20       Essai n° 42 :

Cet essai est un essai comparatif de l'essai précédent et illustre la préparation d'une suspension aqueuse selon l'art antérieur par simple mélange de

- 50 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'une suspension de craie de Champagne de granulométrie équivalente à
- 25       36 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu$ m déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et contenant 0,07 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,7
- 50 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'une suspension de talc australien de granulométrie équivalente à 25 % des
- 30       particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu$ m déterminé par la mesure Sédigraph 5100 contenant 0,08 % en poids sec de soude, 1,4 % en

poids sec d'un polyoxyde d'alkylène et 0,15 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4 pour obtenir une suspension aqueuse à 71,7 % de concentration en matière sèche d'un mélange craie-talc.

5

#### EXEMPLE 5 :

Cet exemple concerne l'utilisation de divers agents liants.

Dans ce but, on prépare avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n° 2, les compositions composites selon l'invention comprenant  
10 comme charges 75 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et 25 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 µm  
15 déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et comme liant différentes quantités des différents agents liants suivants :

#### Essai n° 43 :

0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant qui  
20 est un acide polyacrylique de viscosité spécifique égale à 1,78.

La remise en suspension aqueuse à 59,7 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,52 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude,  
25 de viscosité spécifique égale à 0,5.

#### Essai n° 44 :

0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant qui  
est un acide polyacrylique de viscosité spécifique égale à 1,55.

30

La remise en suspension aqueuse à 60,4 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,52 % en poids sec, par rapport au

poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

5     Essai n° 45 :

0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant qui est un acide polyacrylique de viscosité spécifique égale à 0,95.

10    La remise en suspension aqueuse à 59,8 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,52 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

15    Essai n° 46 :

0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant qui est un polyacrylate acide neutralisé à 10 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 5,00.

20    La remise en suspension aqueuse à 59,9 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,52 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

25    Essai n° 47 :

0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant qui est un homopolymère du méthacrylate d'alcool cétostéarylique.

30    La remise en suspension aqueuse à 59,2 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,45 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

Essai n° 48 :

0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant qui est un copolymère composé de 98 % en poids d'acide méthacrylique et 2 % en poids de méthacrylate d'alcool cétostéarylique.

5

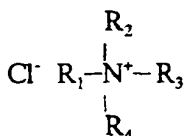
La remise en suspension aqueuse à 59,7 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,52 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

10

Essai n° 49 :

0,025 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant qui est un chlorure d'ammonium quaternaire de formule :

15



avec  $\text{R}_1$  = radical méthyle

$\text{R}_2 = \text{R}_3$  = radical lauryle

20

$\text{R}_4$  = radical benzyle

La remise en suspension aqueuse à 59,3 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,52 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

25

Essai n° 50 :

0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant qui est un alcool linéaire comprenant 12 atomes de carbone.

30

La remise en suspension aqueuse à 55,0 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,75 % en poids sec, par rapport au

poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

Essai n° 51 :

- 5 0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant qui est un alcool linéaire comprenant 18 atomes de carbone.

La remise en suspension aqueuse à 55,1 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,38 % en poids sec, par rapport au  
10 poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.

Essai n° 52 :

- 15 Pour cet essai, illustrant l'invention, on réalise la préparation de la composition aqueuse co-structurée selon l'invention par l'introduction dans un mélangeur et sous agitation de 250 grammes sec d'un talc finlandais de granulométrie telle que 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100, de 5 grammes sec d'un mélange de monomères composé à 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrilphénol à  
20 25 moles d'oxyde d'éthylène, de 115 grammes d'isopropanol ainsi que la quantité d'eau nécessaire à la formation de la composition aqueuse à 30 % de concentration en matière sèche.

- 25 Après 30 minutes d'agitation, on procède à la polymérisation du mélange de monomères, selon les procédés bien connus de la polymérisation radicalaire en milieu hydroalcoolique.

- La polymérisation terminée et l'isopropanol éliminé par distillation, on ajoute 750 grammes sec de marbre norvégien de granulométrie telle que 75 % des particules  
30 ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100.

La formation de la co-structure entre les grains de talc et de marbre étant accomplie après 30 minutes d'agitation, il est ajouté 7 grammes d'un agent dispersant à savoir un acide polyacrylique de viscosité spécifique égale à 0,53 de manière à obtenir une suspension aqueuse de la composition composite de l'invention avec une concentration en matière sèche égale à 36,4 %.

Essai n° 53 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre, selon le même mode opératoire et avec le même matériel que l'essai précédent, 250 grammes sec d'un talc finlandais de granulométrie telle que 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100, 5 grammes sec d'un mélange de monomères composé à 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène auxquels on ajoute 5 grammes sec d'un copolymère composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène, 115 grammes d'isopropanol ainsi que la quantité d'eau nécessaire à la formation de la composition aqueuse à 30 % de concentration en matière sèche.

Après 30 minutes d'agitation, on procède à la polymérisation du mélange de monomères, selon les procédés bien connus de la polymérisation radicalaire en milieu hydroalcoolique.

La polymérisation terminée et l'isopropanol éliminé par distillation, on ajoute 750 grammes sec de marbre norvégien de granulométrie telle que 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100.

La formation de la co-structure entre les grains de talc et de marbre étant accomplie après 30 minutes d'agitation, il est ajouté 7 grammes d'un agent dispersant à savoir un acide polyacrylique de viscosité spécifique égale à 0,53 de manière à obtenir une suspension aqueuse de la composition composite de l'invention avec une concentration en matière sèche égale à 36,6 %.

Essai n° 54 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre, selon le même mode opératoire et avec le même matériel que l'essai précédent, 250 grammes sec d'un talc finlandais de granulométrie telle que 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 µm déterminé par la mesure Sédigraph 5100, 12,5 grammes sec d'un mélange de monomères composé à 80 % en poids d'acide acrylique et 20 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène, 115 grammes d'isopropanol ainsi que la quantité d'eau nécessaire à la formation de la composition aqueuse 30 % de concentration en matière sèche.

10

Après 30 minutes d'agitation, on procède à la polymérisation du mélange de monomères, selon les procédés bien connus de la polymérisation radicalaire en milieu hydroalcoolique.

15 La polymérisation terminée et l'isopropanol éliminé par distillation, on ajoute 750 grammes sec de marbre norvégien de granulométrie telle que 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm déterminé par la mesure Sédigraph 5100.

20 La formation de la co-structure entre les grains de talc et de marbre étant accomplie après 30 minutes d'agitation, il est ajouté 7 grammes d'un agent dispersant à savoir un acide polyacrylique de viscosité spécifique égale à 0,53 de manière à obtenir une suspension aqueuse de la composition composite de l'invention avec une concentration en matière sèche égale à 36,6 %.

25 Essai n° 55

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre, selon le même mode opératoire et avec le même matériel que l'essai précédent, 250 grammes sec d'un talc finlandais de granulométrie telle que 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 µm déterminé par la mesure Sédigraph 5100, 5 grammes sec de méthacrylate de stéaryle, 115 grammes d'isopropanol ainsi que la quantité d'eau nécessaire à la formation de la composition aqueuse 30 % de concentration en matière sèche.

30

Après 30 minutes d'agitation, on procède à la polymérisation du monomère, selon les procédés bien connus de la polymérisation radicalaire en milieu hydroalcoolique.

- 5 La polymérisation terminée et l'isopropanol éliminé par distillation, on ajoute 750 grammes sec de marbre norvégien de granulométrie telle que 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100.

- 10 La formation de la co-structure entre les grains de talc et de marbre étant accomplie après 30 minutes d'agitation, il est ajouté 7 grammes d'un agent dispersant à savoir un acide polyacrylique de viscosité spécifique égale à 0,53 de manière à obtenir une suspension aqueuse de la composition composite de l'invention avec une concentration en matière sèche égale à 36,7 %.

15

#### EXEMPLE 6 :

- Cet exemple concerne la mise en évidence de la formation de la co-structure ou co-adsorption par la mesure et la comparaison de l'homogénéité des différentes suspensions de compositions composites obtenues par dilution à 20 % de concentration en matière sèche.
- 20

- Dans ce but on dilue à 20 % de concentration les diverses suspensions aqueuses des compositions composites selon l'invention ainsi que les suspensions de l'art antérieur. On en mesure la cohésion macroscopique par le test d'homogénéité qui consiste à déterminer la teneur en sec de la charge présentant au moins un site hydrophile en deux points distincts de la suspension représentative de l'essai, à savoir un point situé au fond du flacon et un point situé à la surface du flacon après séchage à l'étuve de la suspension.
- 25

- 30 Une fois sec, la teneur en ion calcium de chaque échantillon est déterminée après solubilisation à l'HCl par complexométrie EDTA à un pH de 12 et à l'aide d'un indicateur coloré noir Eriochrome<sup>®</sup> T.



Essai n° 56 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 1.

5     Essai n° 57 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 47.

Essai n° 58 :

10     Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 43.

Essai n° 59 :

15     Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 44.

Essai n° 60 :

20     Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 45.

Essai n° 61 :

25     Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 46.

Essai n° 62 :

30     Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 48.

Essai n° 63 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 49.

Essai n° 64 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 50.

5

Essai n° 65 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 51.

10

Essai n° 66 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 11.

15

Essai n° 67 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 12.

20

Essai n° 68 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 13.

25

Essai n° 69 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 14.

30

Essai n° 70 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 15.

Essai n° 71 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 16.

5 Essai n° 72 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 17.

Essai n° 73 :

10 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 18.

Essai n° 74 :

15 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 19.

Essai n° 75 :

20 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 20.

Essai n° 76 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 42.

25 Essai n° 77 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 41.

Essai n° 78 :

30 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 29.

Essai n° 79 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 30.

5      Essai n° 80 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 52.

Essai n° 81 :

10      Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 53.

Essai n° 82 :

15      Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 54.

Essai n° 83 :

20      Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 55.

Essai n° 84 :

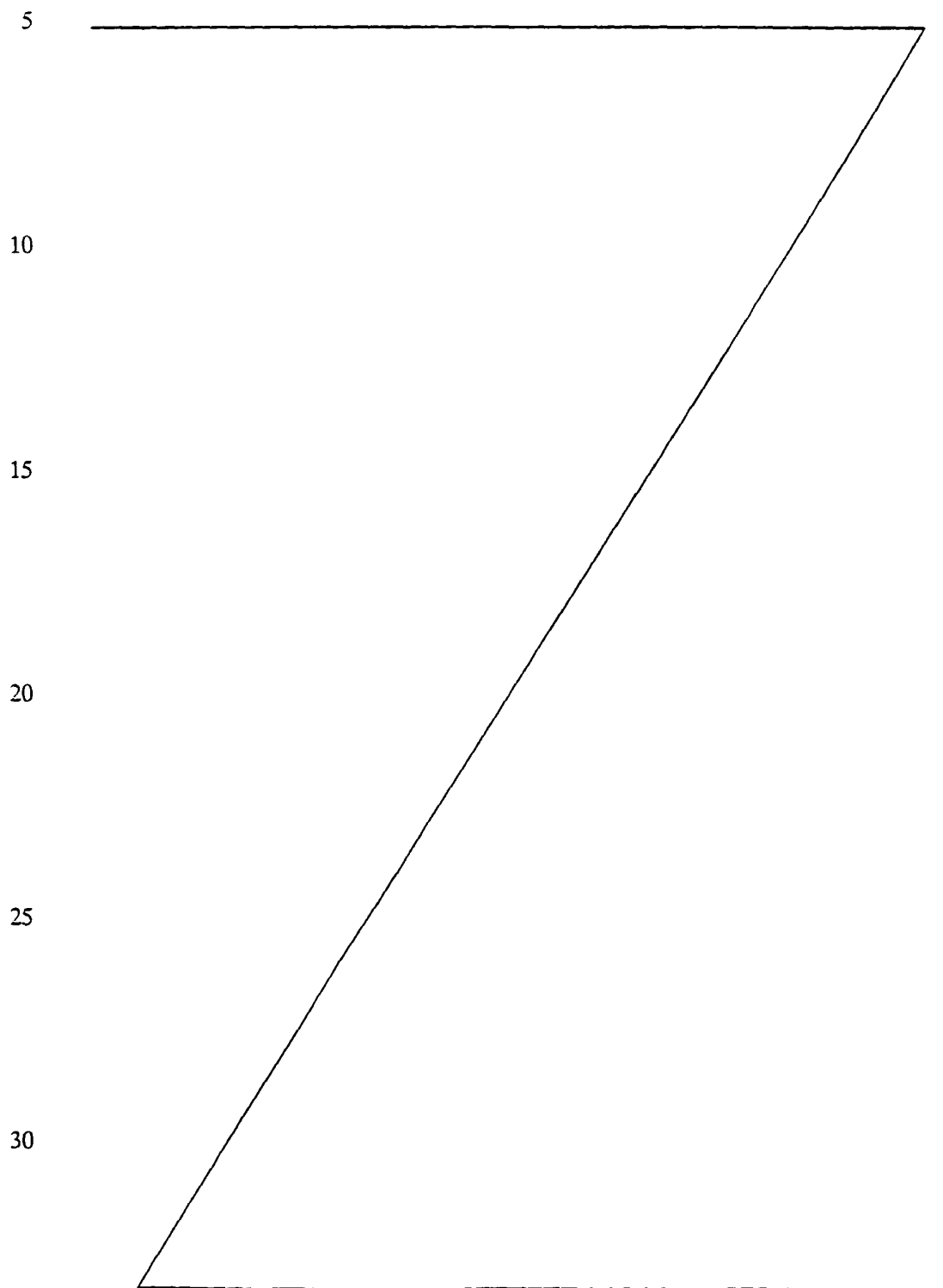
25      Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 23.

Il est à noter que dans cet essai la méthode utilisée pour mesurer l'homogénéité macroscopique de la suspension est différente de celle des essais précédents.

En effet, le dosage ne se fait pas par complexométrie mais par analyse RFA qui consiste à prendre 0,2 g de l'échantillon sec que l'on mélange avec 1,625 g de tétraborate de lithium que l'on chauffe jusqu'à la température de fusion pour  
30      obtenir un disque que l'on passe dans un appareil XRF 9400 de la société ARL

(Suisse) pour la détermination des éléments par lecture des oxydes présents et calcul subséquent du kaolin présent.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 1 suivant.



- TABLEAU 1 -

	ESSAI n°	HOMOGENEITE % CaCO <sub>3</sub> en surface % CaCO <sub>3</sub> au fond
Art antérieur	56	93,4 - 14,9
Invention	57	72,5 - 74,8
Invention	58	73,0 - 75,5
Invention	59	73,7 - 73,7
Invention	60	73,4 - 73,9
Invention	61	73,9 - 73,2
Invention	62	74,9 - 76,6
Invention	63	75,7 - 75,2
Invention	64	75,3 - 74,5
Invention	65	73,9 - 73,8
Art antérieur	66	74,7 - 63,9
Invention	67	74,4 - 73,4
Art antérieur	68	88,9 - 25,4
Invention	69	73,2 - 72,5
Art antérieur	70	90,2 - 37,1
Invention	71	83,1 - 83,5
Art antérieur	72	45,2 - 89,1
Invention	73	85,0 - 82,1
Art antérieur	74	29,6 - 85,5
Invention	75	81,7 - 80,5
Art antérieur	76	33,6 - 54,6
Invention	77	49,6 - 49,6
Invention	78	68,8 - 69,2
Art antérieur	79	91,9 - 32,5
Invention	80	74,8 - 74,1
Invention	81	74,6 - 73,6
Invention	82	74,4 - 75,4
Invention	83	70,3 - 72,7
Art antérieur	84	23,0 - 2,0 *

5

\* % kaolin en surface - % kaolin au fond

La lecture du tableau 1 permet de constater que les suspensions aqueuses contenant des compositions composites co-structurées selon l'invention possèdent une teneur en charges présentant au moins un site hydrophile plus homogène en différents points que celle contenant les simples mélanges de l'art antérieur.

10

**EXEMPLE 7 :**

Cet exemple concerne la mise en évidence de la formation de la co-structure ou co-adsorption par la mesure et la comparaison de la viscosité et de l'homogénéité des différentes sauces de couchage papetières obtenues.

5

Dans ce but, on prépare les sauces de couchage (essais n° 85 à 94) en mélangeant dans l'eau, les compositions composites de charges ou pigments à tester avec 100 parts de composition à tester à 65 % en matière sèche

12,5 parts d'un latex styrène-butadiène carboxylé commercialisé sous le nom  
10 DL 950 par la société Dow Chemical  
et une quantité d'eau nécessaire pour obtenir une teneur en matière sèche de 40 % pour les essais n° 85 à 92, et une teneur en matière sèche de l'ordre de 20 % pour les essais n° 93 et 94.

15

Les sauces de couchage ainsi préparées sont alors soumises aux mesures de viscosités Brookfield à température ambiante à 20 tours/minute et à 100 tours par minute au moyen d'un viscosimètre Brookfield type DVII équipé du mobile adéquat.

20

Elles font ensuite l'objet du test d'homogénéité avec le même mode opératoire que celui de l'exemple précédent.

25

**Essai n° 85 :**

Cet essai, illustrant une sauce de couchage de l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 2.

**Essai n° 86 :**

30 Cet essai, illustrant une sauce de couchage de l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 1.

Essai n° 87 :

Cet essai, illustrant une sauce de couchage selon l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 4.

5     Essai n° 88 :

Cet essai, illustrant une sauce de couchage de l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 3.

Essai n° 89 :

10     Cet essai, illustrant une sauce de couchage selon l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 6.

Essai n° 90 :

15     Cet essai, illustrant une sauce de couchage de l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 5.

Essai n° 91 :

20     Cet essai, illustrant une sauce de couchage selon l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 8.

Essai n° 92 :

Cet essai, illustrant une sauce de couchage de l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 7.

25     Essai n° 93 :

Cet essai, illustrant une sauce de couchage selon l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 10.

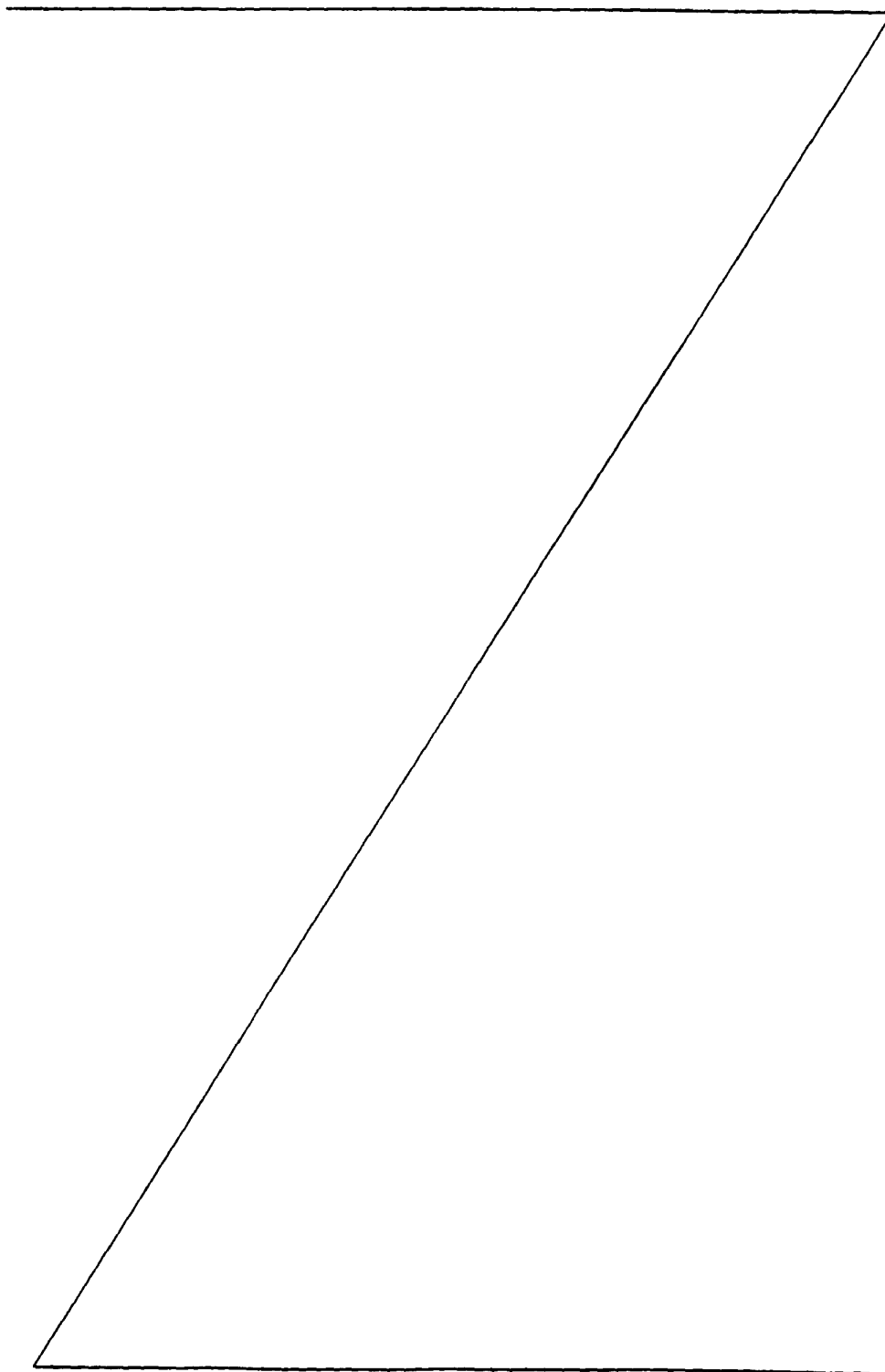
Essai n° 94 :

30     Cet essai, illustrant une sauce de couchage de l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 9.



Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 2 suivant, la consistance des sauces de couchage de chacun des essais étant déterminée par l'introduction d'une spatule contenant lesdites sauces.

5



- TABLEAU 2 -

	ESSAI n°	VISCOSITE en mPa.s (20 T/mn)	VISCOSITE en mPa.s (100 T/mn)	CONSISTANCE	HOMOGENEITE % CaCO <sub>3</sub> en surface % CaCO <sub>3</sub> au fond
Invention	85	190	66	Mou	63,5 - 63,1
Art antérieur	86	14	24	Dur	76,1 - 34,8
Invention	87	765	180	Mou	62,6 - 63,0
Art antérieur	88	110	60	Moyennement dur	75,5 - 22,3
Invention	89	75	50	Mou	61,2 - 64,1
Art antérieur	90	16	29	Dur	65,8 - 48,5
Invention	91	242	88	Mou	64,1 - 64,4
Art antérieur	92	18	20	Dur	68,0 - 23,0
Invention	93	885	217	Mou	62,6 - 63,3
Art antérieur	94	55	47	Moyennement dur	66,4 - 50,5

La lecture du tableau 2 permet de constater que les sauces de couchage selon l'invention contenant les suspensions aqueuses des compositions composites co-structurées selon l'invention possèdent un aspect mou et une viscosité Brookfield plus élevée que celle des simples mélanges comparatifs de l'art antérieur illustrant ainsi la co-structuration des charges ou pigments. On peut également voir qu'elles possèdent une teneur en charges présentant au moins un site hydrophile plus homogène en différents points des sauces que celle contenant les simples mélanges de l'art antérieur.

10 EXEMPLE 8 :

Cet exemple concerne la mesure du comportement rhéologique des différentes compositions aqueuses préparées selon le mode opératoire de l'exemple 1.

15 Le comportement rhéologique des différentes suspensions aqueuses ainsi préparées selon le mode opératoire de l'exemple 1 est mesuré, à 20°C, à l'aide d'un viscoélasticimètre Stress Tech® de la société Reologica Instruments AB (Suède) équipé de cylindres coaxiaux CC25.

20 Le mode opératoire pour la mesure du comportement rhéologique de la suspension est identique pour chacun des essais, à savoir pour chaque essai, on injecte dans le cylindre du viscoélasticimètre un échantillon de la suspension à tester et on lui applique une pré-contrainte de 10 Pa pendant 12 secondes puis après 180 secondes d'attente, on lui applique une contrainte progressant linéairement de 0,025 Pa à 20 Pa en 100 secondes et 40 intervalles.

25

La limite d'écoulement, correspondant à la contrainte appliquée à la suspension pour rompre les liaisons internes et obtenir une suspension dont la viscosité diminue, est déterminée par la valeur maximale de la courbe viscosité en Pa.s en fonction de la contrainte en Pa.

30

Essai n° 95 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la

composition composite selon l'essai n° 2.

Essai n° 96 :

5 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 1.

Essai n° 97 :

10 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 4.

Essai n° 98 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 3.

15 Essai n° 99 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 6.

Essai n° 100 :

20 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 5.

Essai n° 101 :

25 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 8.

Essai n° 102 :

30 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 7.

Essai n° 103 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la

composition composite selon l'essai n° 10.

Essai n° 104:

5 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 9.

Essai n° 105 :

10 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 12.

Essai n° 106 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 11.

15 Essai n° 107 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 14.

Essai n° 108 :

20 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 13.

Essai n° 109 :

25 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 15.

Essai n° 110 :

30 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 16.

Essai n° 111 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du

mélange de l'essai n° 17.

Essai n° 112 :

5 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 18.

Essai n° 113 :

10 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 41.

Essai n° 114 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 42.

15 Essai n° 115 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 52.

Essai n° 116 :

20 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 53.

Essai n° 117 :

25 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 54.

Essai n° 118 :

30 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 55.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 3 suivant :

- TABLEAU 3 -

	ESSAI n°	VISCOSITE en Pa.s	LIMITE D'ÉCOULEMENT en Pa
Invention	95	642	3,072
Art antérieur	96	6,90	0,0465
Invention	97	164	0,9573
Art antérieur	98	1,49	0,03728
Invention	99	14 700	8,141
Art antérieur	100	0,527	0,03056
Invention	101	235	0,5842
Art antérieur	102	3,07	0,02965
Invention	103	1330	1,708
Art antérieur	104	38,4	0,3594
Invention	105	286	0,709
Art antérieur	106	12,32	0,079
Invention	107	2157	4,824
Art antérieur	108	4,81	0,102
Art antérieur	109	1,56	0,047
Invention	110	92	0,445
Art antérieur	111	43,2	0,099
Invention	112	589	0,336
Invention	113	938	1,580
Art antérieur	114	40,6	0,185
Invention	115	222	0,395
Invention	116	8,6	0,149
Invention	117	339	0,741
Invention	118	9,1	0,198

La lecture du tableau 3 permet de constater que les suspensions aqueuses des compositions composites co-structurées selon l'invention possèdent une limite d'écoulement supérieure à celle des simples mélanges comparatifs de l'art antérieur, caractéristique de suspensions présentant une bonne stabilité.

5

**EXEMPLE 9 :**

Cet exemple concerne la mise en évidence de la qualité d'imprimabilité des différentes sauces de couchage papetières obtenues dans l'exemple 7.

10 Ce test d'imprimabilité dénommé ISIT (Ink Surface Interaction Test) est basé sur une installation d'impression munie d'un dispositif de création et de mesure de la force nécessaire pour séparer un disque de décollement, d'un film d'encre d'impression. Cette installation constituée d'une part par ce dispositif de création et de mesure de force et d'autre part par un disque encreur tournant au dessus de la  
15 feuille de papier à tester est commercialisée sous le nom « Ink Surface Interaction Tester » par la société SeGan Ltd.

Pour ce faire, on prépare tout d'abord les différentes feuilles de papier à tester en appliquant les différentes sauces de couchage à tester sur ces feuilles de papier à  
20 l'aide de la coucheuse de laboratoire Erichsen Modèle 624 de la société Erichsen GmbH+Co. KG (Allemagne) équipées de lames roulantes échangeables.

Le papier ainsi couché à  $7,5 \text{ g/m}^2$  et à tester est fixé sur un rouleau muni d'une bande adhésive double face. L'application d'une encre offset est effectuée par la  
25 mise en contact du disque encreur d'une largeur de 25 mm lors d'une rotation de  $180^\circ$ . La vitesse et la pression d'impression sont ajustables et sont de l'ordre de 0,5 m/s et 50 kg respectivement. Le volume d'encre est dans les conditions standards de  $0,3 \text{ cm}^3$  résultant ainsi en une épaisseur d'environ  $1 \text{ g/m}^2$  d'encre sur la feuille de papier à tester.

30

Le procédé d'impression est suivi d'une séquence de mesures répétées de la force de décollement, à des intervalles de temps pré-sélectionnés dépendants de ce



temps mis pour séparer ce disque de décollement (de même dimension que le disque d'impression) du film d'encre.

Un revêtement en caoutchouc nitrile de qualité impression offset est habituellement utilisé pour le disque de décollement mais tout matériau équivalent peut être employé.

La force de contact entre le disque de décollement et l'encre est mesurée par un système générant une force électro-magnétique. On ajuste l'amplitude et la durée de la force de décollement pour aboutir à une adhésion uniforme entre la surface du film et le disque de décollement au bout de 3 secondes. Une faible rotation de la feuille de papier pendant l'application de la force électro-magnétique permet d'assurer un contact intime et une continuité du film d'encre. A l'arrêt de la force magnétique, le disque de décollement se rétracte du film imprimé par la force d'un ressort tendu, force suffisante pour séparer le disque du film d'encre. Une jauge de contrainte, fixée entre le disque de décollement et le ressort, génère un signal qui est enregistré comme la force de décollement.

La séquence est automatiquement répétée pour 13 cycles.

Au premier et au treizième cycle les densités d'impression sont mesurées à l'aide d'un densitomètre Gretag D 186.

Ce mode opératoire est utilisé pour chacune des sauces de couchage à tester, ainsi :

Essai n° 119 :

Illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage selon l'essai n° 85.

30

Essai n° 120 :

Illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 86.

Essai n° 121 :

Illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage selon l'essai n° 87.

Essai n° 122 :

5 Illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 88.

Essai n° 123 :

Illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage selon l'essai n° 89.

10 Essai n° 124 :

Illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 90.

Essai n° 125 :

Illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage selon l'essai n° 91.

15

Essai n° 126:

Illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 92.

Essai n° 127 :

20 Illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage selon l'essai n° 93.

Essai n° 128 :

Illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 94.

25 Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans les tableaux 4 et 5 suivants et les graphes 1 à 5 rassemblés à la fin de la présente demande.

Le tableau 4 contient les résultats de la valeur de la force de décollement en fonction du temps alors que le tableau 5 contient les valeurs de densité d'impression des essais n° 119 à 122.

30

Les graphes 1 à 5 sont représentatifs de la force à appliquer pour décoller le disque

du film après impression en fonction du temps et peuvent être interprétés en prenant en compte les trois phases suivantes :

(i) le temps de montée,

5 qui est principalement relatif à la rapidité d'absorption et de pénétration de l'encre lors du contact initial de l'encre sur la surface à imprimer.

La microporosité et la mouillabilité de cette surface sont les facteurs majeurs pour le temps de montée de cette force.

10 Plus ce temps de montée à la valeur maximale de la force est long, mieux le liant de l'encre est absorbé, moins le film d'encre est brisé, meilleure est l'adhésion entre l'encre et le papier, meilleur est donc le résultat.

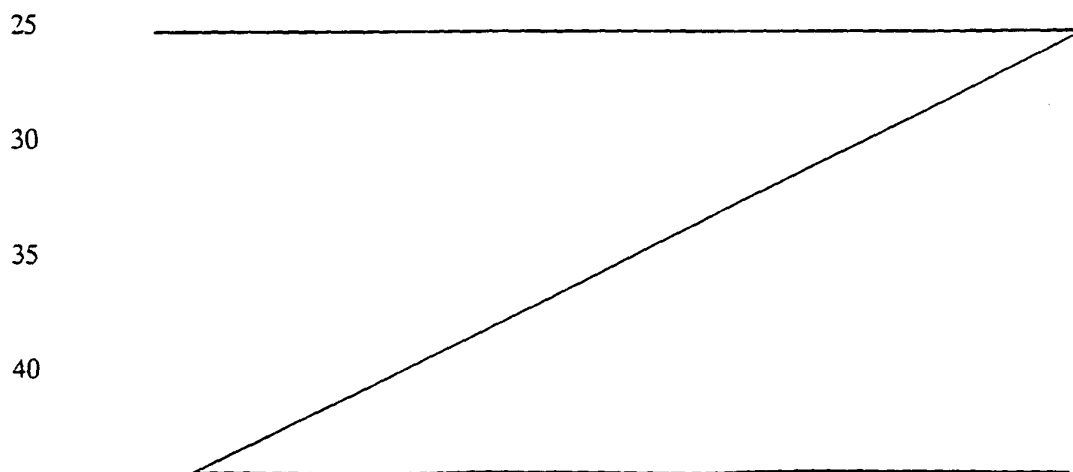
(ii) La valeur maximale de la force de décollement,

15 qui mesure d'une part l'adhésion de la couche d'encre immobilisée en contact, le substrat d'impression et d'autre part la cohésion avec l'encre contenue à la surface du substrat. Ainsi, plus cette valeur maximale de la force de décollement est élevée pour une cohésion constante, meilleure est l'adhésion et meilleur est le rendu d'impression.

20 (iii) Le temps de diminution de la force,

qui traduit le séchage de l'encre.

Plus cette diminution est lente, plus le séchage de l'encre est lent, moins il y a de rupture dans la structure de l'encre, meilleur est le rendu d'impression.



- TABLEAU 4 -

5

10

Temps : 5 secondes	Essai n° 119 Invention Force : 1,89	Essai n° 120 Art antérieur Force : 3,93	Essai n° 121 Invention Force : 2,73	Essai n° 122 Art antérieur Force : 3,74	Essai n° 123 Invention Force : 3,94	Essai n° 124 Art antérieur Force : 4,32	Essai n° 125 Invention Force : 2,82	Essai n° 126 Art antérieur Force : 2,70	Essai n° 127 Invention Force : 3,29	Essai n° 128 Art antérieur Force : 4,67
Temps : 15 secondes	Force : 5,22	Force : 6,39	Force : 5,52	Force : 5,98	Force : 6,61	Force : 5,34	Force : 5,08	Force : 4,99	Force : 6,60	Force : 6,55
Temps : 26 secondes	Force : 6,71	Force : 6,11	Force : 6,46	Force : 5,89	Force : 6,77	Force : 5,27	Force : 6,30	Force : 5,39	Force : 7,38	Force : 6,08
Temps : 37 secondes	Force : 7,19	Force : 5,68	Force : 6,85	Force : 5,52	Force : 6,36	Force : 4,84	Force : 6,37	Force : 5,28	Force : 7,22	Force : 5,30
Temps : 57 secondes	Force : 7,21	Force : 5,45	Force : 6,84	Force : 5,50	Force : 5,63	Force : 4,63	Force : 6,10	Force : 4,63	Force : 6,19	Force : 3,74
Temps : 78 secondes	Force : 6,77	Force : 4,61	Force : 6,64	Force : 4,88	Force : 5,44	Force : 3,89	Force : 5,46	Force : 3,04	Force : 5,00	Force : 3,07
Temps : 98 secondes	Force : 6,06	Force : 4,41	Force : 6,37	Force : 4,71	Force : 4,56	Force : 2,95	Force : 5,05	Force : 2,73	Force : 4,00	Force : 2,10
Temps : 139 secondes	Force : 5,34	Force : 3,25	Force : 5,38	Force : 4,30	Force : 3,51	Force : 2,42	Force : 4,16	Force : 1,65	Force : 3,25	Force : 1,25
Temps : 179 secondes	Force : 5,07	Force : 2,27	Force : 4,66	Force : 3,04	Force : 2,59	Force : 2,09	Force : 3,15	Force : 0,93	Force : 1,73	Force : 0,79
Temps : 220 secondes	Force : 4,54	Force : 1,67	Force : 3,80	Force : 2,22	Force : 2,37	Force : 1,57	Force : 2,78	Force : 1,39	Force : 1,36	Force : 0,72
Temps : 281 secondes	Force : 3,67	Force : 1,02	Force : 3,22	Force : 1,42	Force : 2,03	Force : 0,99	Force : 2,24	Force : 1,32	Force : 1,16	Force : 0,64
Temps : 341 secondes	Force : 3,12	Force : 0,88	Force : 2,67	Force : 1,01	Force : 1,21	Force : 0,90	Force : 1,55	Force : 1,19	Force : 0,71	Force : 0,59
Temps : 402 secondes	Force : 3,23	Force : 0,92	Force : 2,43	Force : 0,86	Force : 1,30	Force : 0,89	Force : 1,56	Force : 1,07	Force : 0,72	Force : 0,66

- TABLEAU 5 -

	ESSAI n°	Densité Impression 1 <sup>er</sup> cycle	Densité Impression 13 <sup>ème</sup> cycle
Invention	119	1,58	1,05
Art antérieur	120	1,49	0,97
Invention	121	1,52	1,05
Art antérieur	122	1,48	0,94

5 La lecture du tableau 4 et des graphes n° 1 à 5 permet de constater que les sauces de couchage selon l'invention ont des temps de montée et de descente les plus lents, ainsi que les valeurs de force de décollement les plus élevées, ce qui signifie une meilleure imprimabilité en terme d'adhésion, de brillance et de rendu d'impression.

10

La lecture du tableau 5 permet de constater que les sauces de couchage selon l'invention présentent des valeurs de densité d'impression supérieures à celles des sauces de couchages comparatives de l'art antérieur.

15 EXEMPLE 10 :

Cet exemple concerne la mesure d'opacité et plus précisément la détermination du coefficient de diffusion de la lumière S des différentes sauces de couchage.

20

Le mode opératoire de la détermination du coefficient de la lumière S, bien connu de l'homme du métier est le suivant :

Pour chaque essai, on dispose d'une feuille de papier sans bois que l'on couche avec la sauce de couchage à tester.

25

Avant d'être couchée et pour chaque essai, cette feuille de papier de dimension 10 cm x 6 cm et avec un poids spécifique de 75,5 g/m<sup>2</sup> est pesée puis soumise à un rayonnement lumineux de longueur d'onde égale à 457 nm sur une plaque noire

au moyen d'un spectrophotomètre Elrepho 2000 de Datacolor (Suisse) pour déterminer l'indice de réflexion de base  $R_b$ .

Chacune des sauces de couchage à tester est alors appliquée sur cette feuille de papier prépesée à l'aide d'une coucheuse de laboratoire à lames roulantes échangeables commercialisée sous la référence Mod. 624 par la société Erichsen (Allemagne).

Chaque feuille de papier ainsi couchée à  $7,5 \text{ g/m}^2$  est alors soumise à un rayonnement lumineux de longueur d'onde égale à 457 nm au moyen d'un spectrophotomètre Elrepho 2000 de Datacolor (Suisse) sur plaque noire pour déterminer l'indice de réflexion  $R_0$  et sur une pile de feuilles de papier non couchée pour déterminer l'indice de réflexion  $R_1$ ,  $r$  étant l'indice de réflexion de la pile de feuilles de papier non couché.

15

On détermine alors l'indice de réflexion  $R_{sc}$  de la couche seule, sur fond noir, par la formule :

$$R_{sc} = \frac{R_1 \cdot R_b - R_0 \cdot r}{(R_1 - R_0) \cdot r R_0 + R_b - r}$$

20

ainsi que la transmittance  $T_{sc}$  de la couche

$$T_{sc}^2 = \frac{(R_0 - R_{sc}) (1 - R_{sc} R_b)}{R_b}$$

25

aboutissant à une valeur théorique de réflexion  $R_\infty$  pour une couche d'épaisseur infinie donnée par la formule :

$$\frac{1 - T_{sc}^2 + R_{sc}^2}{R_{sc}} = \frac{1 + R_\infty^2}{R_\infty}$$

30

De cette formule le coefficient de diffusion S caractéristique de l'opacité peut être calculée sachant que, pour un poids de couche P,

$$5 \quad \text{S.P.} = \frac{1}{b} \coth^{-1} \frac{(1-a R_{sc})}{b R_{sc}}$$

$$a = 0,5 \left( \frac{1}{R_{\infty}} + R_{\infty} \right)$$

10

$$\text{avec } b = 0,5 \left( 1 - \frac{1}{R_{\infty}} \right)$$

Essai n° 129 :

15 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 86.

Essai n° 130 :

20 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 85.

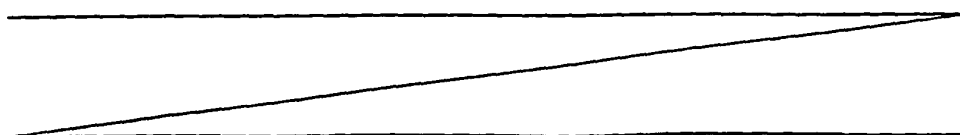
Essai n° 131 :

25 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 88.

Essai n° 132 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 87.

30 Tous les résultats sont consignés dans le tableau 6 suivant :



- TABLEAU 6 -

	ART ANTERIEUR	INVENTION	ART ANTERIEUR	INVENTION
ESSAI n°	129	130	131	132
S en m <sup>2</sup> /kg	143	157	104	136

La lecture du tableau 6 permet de constater que les sauces de couchage selon l'invention ont un coefficient de diffusion de la lumière S supérieur à celui des sauces de couchage comparatives de l'art antérieur.

#### EXEMPLE 11 :

Cet exemple concerne la mesure directe d'opacité et de la blancheur des sauces de couchage selon la norme TAPPI T452 ISO 2470.

Pour chaque essai, on dispose d'une feuille de papier sans bois de dimension 10 cm x 6 cm avec un poids spécifique de 75,5 g/m<sup>2</sup> que l'on couche avec la sauce de couchage à tester à l'aide d'une coucheuse de laboratoire à lames roulantes échangeables commercialisée sous la référence Mod. 624 par la société Erichsen (Allemagne).

Chaque feuille de papier ainsi couchée à 7,5 g/m<sup>2</sup> est alors soumise à un rayonnement lumineux de longueur d'onde égale à 457 nm au moyen d'un spectrophotomètre Elrepho 2000 de Data Color (Suisse) pour déterminer l'opacité et la blancheur.

Cet exemple concerne aussi la mesure de la brillance. Cette mesure de la brillance est effectuée sur les mêmes feuilles de papier couchées que celles utilisées pour les mesures directes d'opacité et de blancheur.

Cette méthode consiste à passer la feuille de papier couché dans le brillancemètre de laboratoire LGDL - 05/2 (Lehmann Messtechnik AG, Suisse) qui mesure la brillance 75° TAPPI selon Lehmann.



Essai n° 133 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 88.

5 Essai n° 134 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 87.

Essai n° 135 :

10 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 92.

Essai n° 136 :

15 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 91.

Essai n° 137 :

20 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 94.

Essai n° 138 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 93.

25 Les résultats expérimentaux des mesures d'opacité sont consignés dans le tableau 7 suivant :

- TABLEAU 7 -

	ART ANTERIEUR	INVENTION
ESSAI n°	133	134
OPACITE	91,1 %	92,2 %

Les résultats expérimentaux des mesures de blancheur sont consignés dans le tableau 8 suivant :

- TABLEAU 8 -

	ART ANTERIEUR	INVENTION
ESSAI n°	135	136
BLANCHEUR	84,8 %	87,6 %

5

Les résultats expérimentaux des mesures de brillance sont consignés dans le tableau 9 suivant :

- TABLEAU 9 -

	ART ANTERIEUR	INVENTION
ESSAI n°	137	138
BRILLANCE	41,4 %	48,6 %

10

La lecture des tableaux 7 à 9 permet de constater que les sauces de couchages selon l'invention possèdent une opacité, une blancheur et une brillance supérieures à celles des sauces de couchage comparatives de l'art antérieur.

#### 15 EXEMPLE 12 :

Cet exemple concerne la mesure d'opacité selon la norme DIN 53146 et de blancheur des feuilles de papier contenant, dans la masse, les compositions de charge de masse non couchée de l'invention contenant les compositions composites selon l'invention et leurs comparaisons avec celles contenant les  
20 simples suspensions des mélanges comparatifs de l'art antérieur.

Pour ce faire, on réalise les feuilles de papier à partir d'une pulpe de cellulose de degré SR 23 contenant une pâte au sulfate sans bois et des fibres constituées à 80 % de bouleau et 20 % de pin. On dilue alors 45 g sec de cette pulpe dans

10 litres d'eau en présence de environ 15 g sec de la composition de charges à tester pour obtenir expérimentalement une teneur en charge de 20 %. Après 15 minutes d'agitation et l'ajout de 0,06 % en poids sec par rapport au poids sec de papier d'un agent rétenteur du type polyacrylamide, on forme une feuille de grammage égal à 75 g/m<sup>2</sup> et chargée à 20 %. Le dispositif mis en œuvre pour former la feuille est un système Rapid-Köthen modèle 20.12 MC de Haage.

Les feuilles ainsi formées sont séchées pendant 400 secondes à 92°C et un vide de 940 mbar. La teneur en charge est contrôlée par analyse des cendres.

On détermine alors les différentes valeur d'opacité et de blancheur selon le même mode opératoire que celui de l'exemple précédent.

Les différents essais sont les suivants.

Essai n° 139 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre le mélange selon l'essai n° 1.

Essai n° 140 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre la composition composite selon l'essai n° 2.

Essai n° 141 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre le mélange selon l'essai n° 3.

Essai n° 142 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la composition composite selon l'essai n° 4.

Les résultats expérimentaux des mesures de blancheur sont consignés dans le tableau 10 suivant :

- TABLEAU 10 -

	ART ANTERIEUR	INVENTION
ESSAI n°	139	140
BLANCHEUR	86,9	87,7

Les résultats expérimentaux des mesures d'opacité sont consignés dans le tableau

5 11 suivant :

- TABLEAU 11 -

	ART ANTERIEUR	INVENTION
ESSAI n°	141	142
OPACITE	88,7	90,3

La lecture des tableaux 10 et 11 permet de constater que les feuilles chargées avec les compositions composites co-structurées selon l'invention ont une opacité et une blancheur supérieure à celles chargées avec les simples mélanges correspondants de l'art antérieur.

#### EXEMPLE 13 :

Cet exemple concerne la mesure d'opacité et plus précisément la détermination du coefficient de diffusion de la lumière S d'une formulation de peinture aqueuse contenant essentiellement, outre l'eau, 100 parts de la composition à tester à 65 % en matière sèche et 9,8 parts d'un liant dispersion polymère styrène-acrylique.

Ce coefficient S est mesuré avec le même mode opératoire que celui de l'exemple 10, à l'exception du support, qui au lieu d'être une feuille de papier est une plaque d'aluminium.

Les résultats obtenus sont en tous points identiques à ceux des essais n° 129 et 130, permettant de constater que les formulations de peinture selon l'invention ont un

coefficient de diffusion de la lumière S supérieur, et donc une opacité supérieure, à celui d'une formulation de peinture de l'art antérieur.

Avec des résultats de l'exemple 10, l'homme du métier s'attendait au résultat de  
5 l'exemple 13. En effet, ce coefficient S, comme le confirme le calcul décrit dans l'exemple 10, est indépendant du support qu'il soit une feuille de papier, une plaque de ciment ou encore une plaque métallique et ne dépend que de la constitution de la composition du revêtement, donc que de la composition de la sauce de couchage papetière ou encore de la composition de la formulation peinture appliquée.

10

15

20

25

30

- REVENDICATIONS -

1/ Composition composite de charges ou pigments minéraux ou organiques caractérisée en ce qu'elle contient :

5

- a) au moins deux charges ou pigments minéraux ou organiques dont au moins l'une présente une surface dotée d'au moins un site hydrophile et au moins l'autre présente une surface dotée d'au moins un site organophile

10

- b) au moins un agent liant

et en ce que les charges ou pigments minéraux ou organiques sont co-structurés ou co-adsorbés.

2/ Composition composite de charges ou pigments minéraux ou organiques selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle est une composition aqueuse.

15

3/ Composition composite de charges ou pigments minéraux ou organiques selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle est une composition non aqueuse.

4/ Composition composite de charges ou pigments minéraux ou organiques selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle est une composition sèche.

20

5/ Composition composite selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que l'agent liant est un composé organique.

25

6/ Composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que l'agent liant est supporté par un gaz.

7/ Composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que l'agent liant est choisi parmi les polymères et/ou copolymères acryliques ou vinyliques ou les polycondensats ou les produits de polyaddition tels que les polymères et/ou copolymères, dans leur état totalement

30

acide ou partiellement neutralisé ou totalement neutralisé, de l'un au moins des monomères tels que l'acide acrylique et/ou méthacrylique, itaconique, crotonique, fumarique, anhydride maléique ou encore, isocrotonique, aconitique, mésaconique, sinapique, undécylénique, angélique et/ou leurs esters respectifs, l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique, l'acroléine, l'acrylamide et/ou méthacrylamide, le méthacrylamido propyl triméthyl ammonium chlorure ou sulfate, le méthacrylate de triméthyl ammonium éthyl chlorure ou sulfate, ainsi que leurs homologues en acrylate et en acrylamide quaternisés ou non et/ou le diméthylallylchlorure, la vinylpyrrolidone ou bien encore un agent liant choisi parmi les acides gras linéaires ou ramifiés, ou les alcools gras linéaires ou ramifiés, ou les amines grasses linéaires ou ramifiées ou cycliques, et saturés ou non ou bien encore un agent liant choisi parmi les sels quaternaires préférentiellement à chaînes grasses linéaires ou ramifiées d'origine végétale ou non.

15

8/ Composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que l'agent liant est choisi parmi les polymères et/ou copolymères acryliques ou vinyliques, dans leur état totalement acide ou partiellement neutralisé ou totalement neutralisé, obtenus par polymérisation, à l'état acide en présence de l'une au moins des particules minérales ou organiques de la composition composite et éventuellement en présence de l'agent liant selon la revendication 7, de l'un au moins des monomères tels que l'acide acrylique et/ou méthacrylique, itaconique, crotonique, fumarique, anhydride maléique ou encore, isocrotonique, aconitique, mésaconique, sinapique, undécylénique, angélique et/ou leurs esters respectifs, l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique, l'acroléine, l'acrylamide et/ou méthacrylamide, le méthacrylamido propyl triméthyl ammonium chlorure ou sulfate, le méthacrylate de triméthyl ammonium éthyl chlorure ou sulfate, ainsi que leurs homologues en acrylate et en acrylamide quaternisés ou non et/ou le diméthylallylchlorure, la vinylpyrrolidone ou bien encore tels que les acides gras insaturés linéaires ou ramifiés, ou les alcools gras insaturés linéaires ou ramifiés, ou les amines grasses insaturées linéaires ou ramifiées ou cycliques, ou bien les sels quaternaires

30

préférentiellement à chaînes grasses insaturées linéaires ou ramifiées d'origine végétale ou non.

5 9/ Composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisée en ce que la ou les charges ou le ou les pigments minéraux ou organiques présentant une surface dotée d'au moins un site hydrophile sont choisis parmi les carbonates de calcium naturels comme la craie, la calcite, le marbre ou tout autre forme de carbonate de calcium naturel provenant notamment de procédés de recyclage, ou parmi le carbonate de calcium précipité, les 10 dolomies, les hydroxydes d'aluminium cristallins ou amorphes, les silicates précipités naturels ou synthétiques, le sulfate de calcium, les dioxydes de titane, le blanc satin, les wollastonites, la huntite, les argiles calcinées provenant notamment de procédés de recyclage ou l'amidon ou encore choisis parmi les particules minérales ou organiques organophiles ayant subi un traitement physique 15 ou chimique de manière à présenter au moins un site hydrophile.

10/ Composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisée en ce que la ou les charges ou le ou les pigments minéraux ou organiques présentant une surface dotée d'au moins un site organophile sont 20 choisis parmi les talcs, les micas, les kaolins calcinés ou non, l'oxyde de zinc, les pigments de fer transparents, les pigments colorants, les pigments synthétiques à base de polystyrène, les résines urée-formol, le noir de carbone ou les fibres et farine de cellulose ou encore choisis parmi les particules minérales ou organiques hydrophiles ayant subi un traitement physique ou chimique de manière à présenter 25 au moins un site organophile.

11/ Composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 caractérisée en ce qu'elle contient 0,1 % à 99,9 % en poids sec et préférentiellement 25% à 95% en poids sec, par rapport au poids sec total des 30 charges ou pigments, de charges ou pigments minéraux ou organiques présentant une surface dotée d'au moins un site hydrophile et 99,9 % à 0,1 % en poids sec et préférentiellement entre 75 % et 5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des



charges ou pigments, de charges ou pigments minéraux ou organiques présentant une surface dotée d'au moins un site organophile.

12/ Composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 11  
5 caractérisée en ce qu'elle contient 0,01 % à 10 % et préférentiellement 0,1 % à 1,5 % en poids sec de l'agent liant, par rapport au poids sec total des charges ou pigments.

13/ Composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 12  
10 caractérisée en ce qu'elle est macroscopiquement homogène.

14/ Composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 12  
caractérisée en ce que sa limite d'écoulement déterminée par la mesure du  
viscoélasticimètre Stress Tech<sup>®</sup> est supérieure et préférentiellement au moins  
15 quatre fois supérieure à celle du simple mélange de charges ou pigments correspondant.

15/ Utilisation des compositions composites selon l'une quelconque des  
revendications 1 à 14 à la fabrication de suspensions aqueuses de charges ou  
20 pigments minéraux ou organiques, de sauces de couchage papetière et/ou à la fabrication du papier, à la masse et/ou à tout autre traitement de surface du papier.

16/ Utilisation des compositions composites selon l'une quelconque des  
revendications 1 à 14 dans le domaine des peintures.  
25

17/ Utilisation des compositions composites selon l'une quelconque des  
revendications 1 à 14 dans le domaine des matières plastiques.

18/ Suspension aqueuse de charges ou pigments minéraux ou organiques  
30 caractérisée en ce qu'elle contient une composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

19/ Suspension aqueuse de charges ou pigments minéraux ou organiques selon la revendication 18 caractérisée en ce qu'elle est macroscopiquement homogène.

5 20/ Suspension aqueuse de charges ou pigments minéraux ou organiques selon la revendication 18 caractérisée en ce que sa limite d'écoulement déterminée par la mesure du viscoélasticimètre Stress Tech<sup>®</sup> est supérieure et préférentiellement au moins quatre fois supérieure à celle du simple mélange de charges ou pigments correspondant.

10 21/ Sauce de couchage caractérisée en ce qu'elle contient une composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

15 22/ Sauce de couchage papetière selon la revendication 21 caractérisée en ce qu'elle est macroscopiquement homogène.

23/ Sauce de couchage papetière selon la revendication 21 caractérisée en ce que sa limite d'écoulement déterminée par la mesure du viscoélasticimètre Stress Tech<sup>®</sup> est supérieure et préférentiellement au moins quatre fois supérieure à celle du simple mélange de charges ou pigments correspondant.

20 24/ Sauce de couchage papetière selon l'une quelconque des revendications 21 à 23 caractérisée en ce qu'elle possède un coefficient de diffusion de la lumière S, supérieur à celui d'une sauce de couchage contenant les simples suspensions des mélanges correspondants.

25 25/ Sauce de couchage papetière selon l'une quelconque des revendications 21 à 23 caractérisée en ce qu'elle possède une blancheur, déterminée selon la norme TAPPI T452 ISO 2470, supérieure à celle d'une sauce de couchage contenant les simples suspensions des mélanges correspondants.

30 26/ Sauce de couchage papetière selon l'une quelconque des revendications 21 à 23 caractérisée en ce qu'elle possède une brillance, TAPPI 75° selon Lehmann,

supérieure à celle d'une sauce de couchage contenant les simples suspensions des mélanges correspondants.

27/ Sauce de couchage papetière selon l'une quelconque des revendications 21 à 23 caractérisée en ce que sa courbe, déterminée selon le test d'imprimabilité ISIT et représentative de la force de décollement en fonction du temps, possède des pentes de montée et de descente plus faibles que les sauces de couchage contenant les simples suspensions des mélanges correspondants et une valeur maximale de la force de décollement plus élevée.

10

28/ Sauce de couchage papetière selon l'une quelconque des revendications 21 à 23 caractérisée en ce qu'elle possède une densité d'impression supérieure à celle d'une sauce de couchage contenant les simples suspensions des mélanges correspondants.

15

29/ Composition de traitement de surface du papier, du bois, du métal, du plastique ou du ciment ou formulation de peinture aqueuse ou non aqueuse caractérisée en ce qu'elle contient une composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

20

30/ Composition de traitement de surface du papier, du bois, du métal, du plastique ou du ciment ou formulation de peinture aqueuse ou non aqueuse selon la revendication 29 caractérisée en ce qu'elle est macroscopiquement homogène.

25

31/ Composition de traitement de surface du papier selon la revendication 29 caractérisée en ce que sa limite d'écoulement déterminée par la mesure du viscoélasticimètre Stress Tech<sup>®</sup> est supérieure et préférentiellement au moins quatre fois supérieure à celle du simple mélange de charges ou pigments correspondant.

30

32/ Formulation de peinture aqueuse ou non aqueuse selon la revendication 29 caractérisée en ce qu'elle possède un coefficient de diffusion de la lumière S,

supérieur à celui d'une formulation de peinture contenant les simples suspensions des mélanges correspondants.

5 33/ Composition de traitement de surface du papier selon l'une quelconque des revendications 29 à 31 caractérisée en ce que sa courbe, déterminée selon le test d'imprimabilité ISIT et représentative de la force de décollement en fonction du temps, possède des pentes de montée et de descente plus faibles que les compositions de traitement de surface du papier contenant les simples suspensions des mélanges correspondants et une valeur maximale de la force de décollement  
10 plus élevée.

34/ Composition de charge de masse non couchée caractérisée en ce qu'elle contient une composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à  
15 14.

35/ Feuille de papier de base destinée à être couchée caractérisée en ce qu'elle contient la composition de charge de masse non couchée selon la revendication  
34.

20 36/ Feuille de papier selon la revendication 35 caractérisée en ce qu'elle possède une opacité déterminée selon la norme DIN 53146, supérieure à celle d'une feuille de papier contenant les simples suspensions des mélanges correspondants.

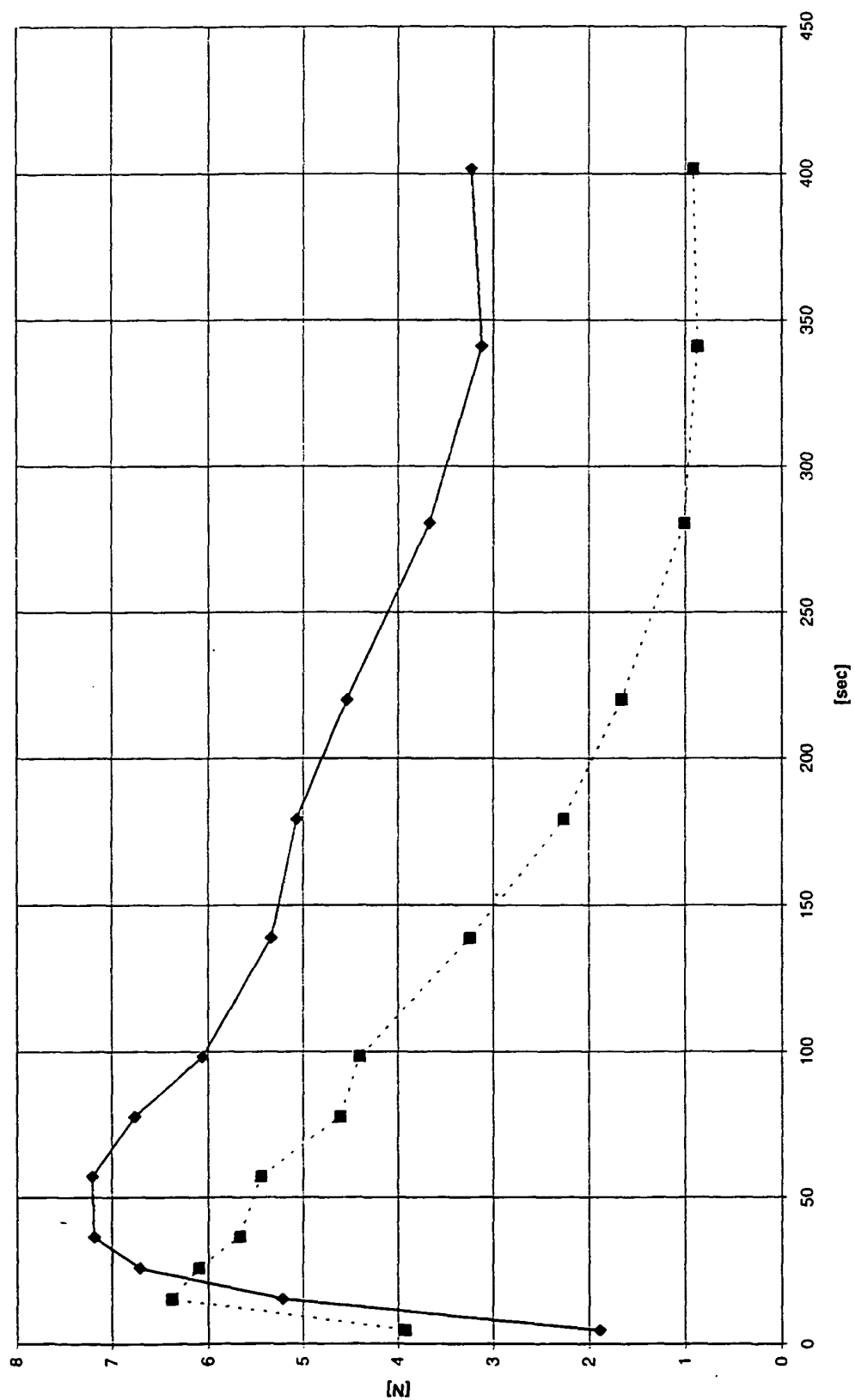
25 37/ Feuille de papier selon la revendication 35 caractérisée en ce qu'elle possède une blancheur déterminée selon la norme TAPPI T452 ISO 2470, supérieure à celle d'une feuille de papier contenant les simples suspensions des mélanges correspondants.

1/5

ESSAI N° 107—◆—

FIG. 1

ESSAI N° 108--■--



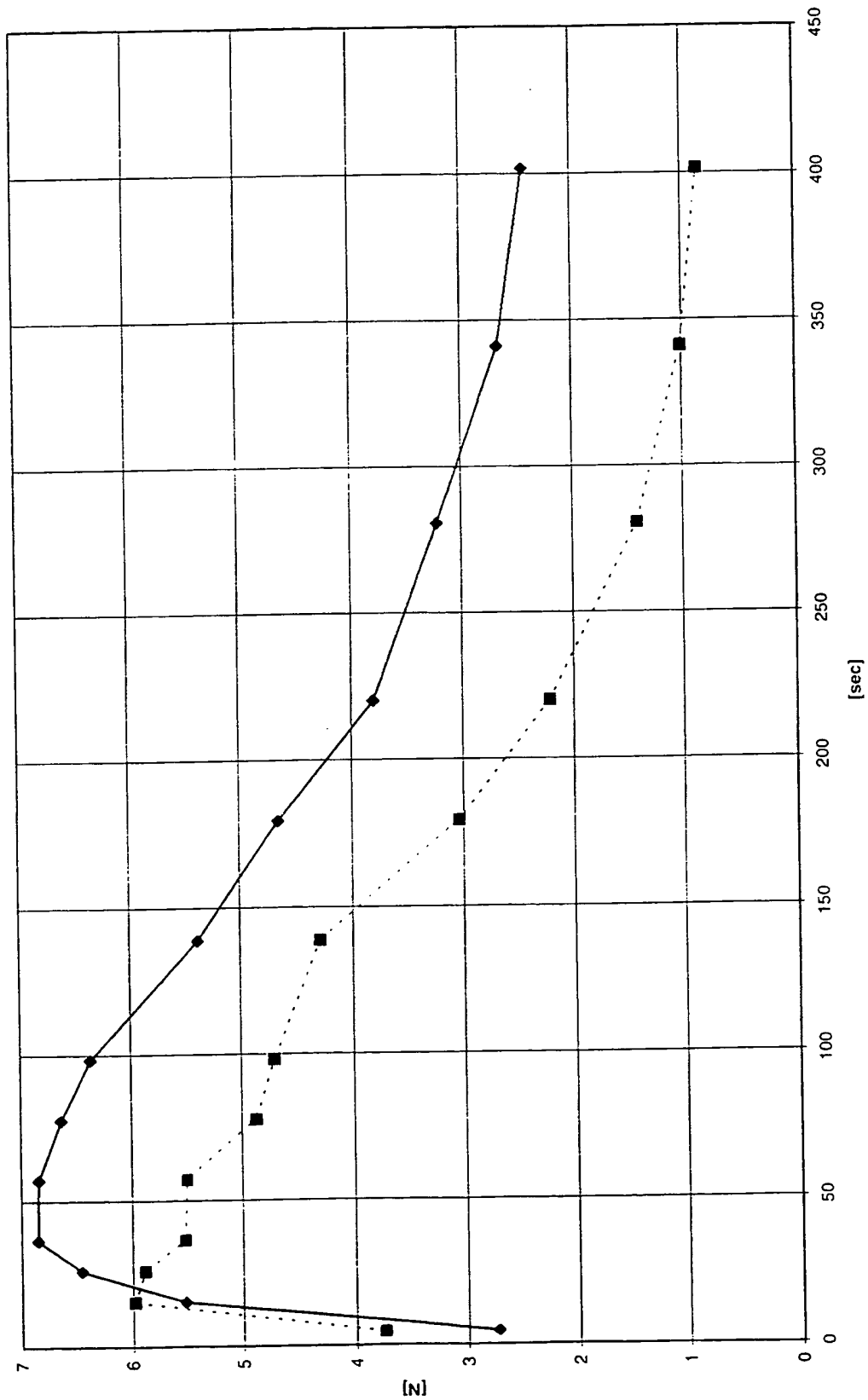


2/5

FIG. 2

ESSAI N° 109 —◆—

ESSAI N° 110 - -■- -





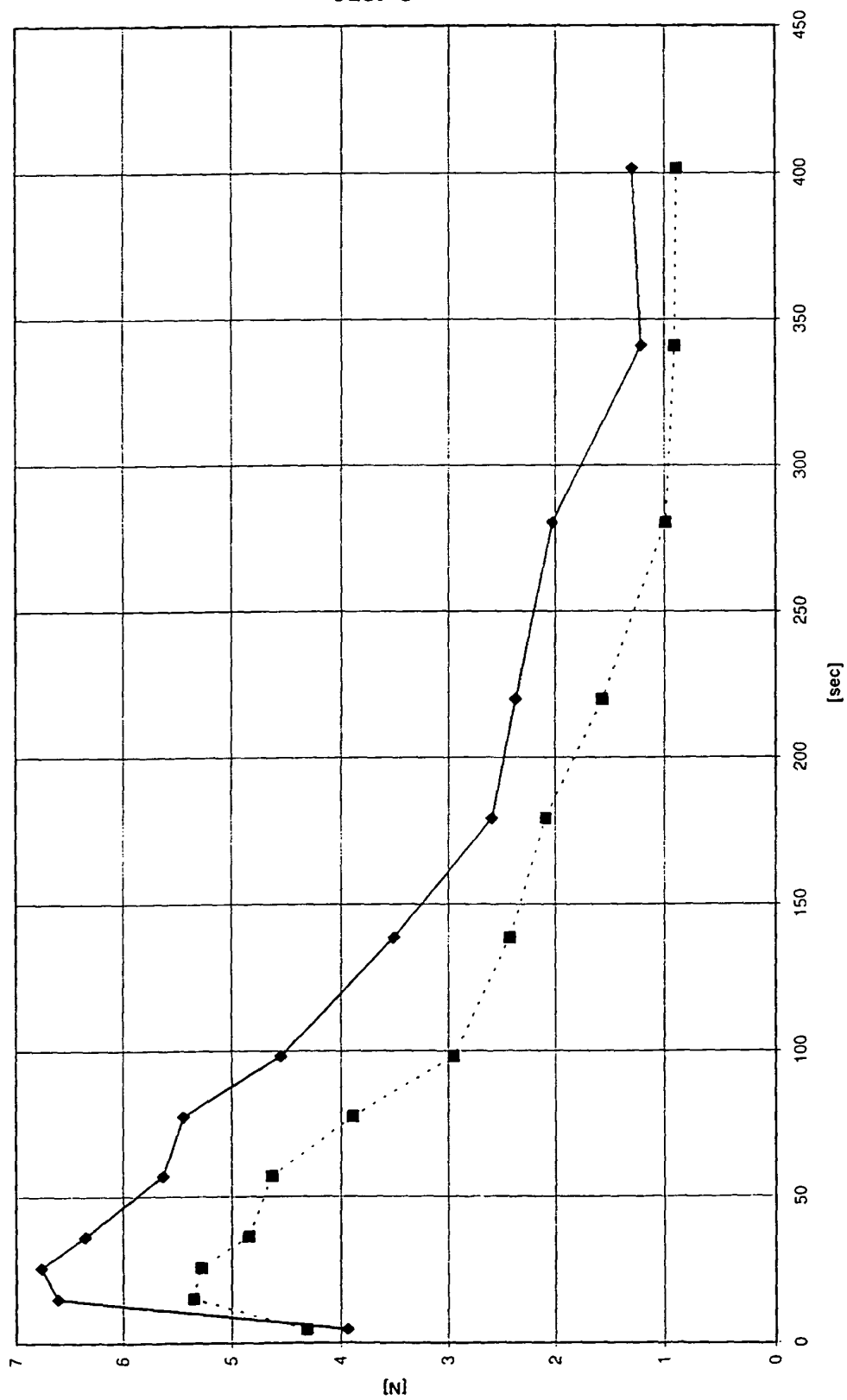


3/5

ESSAI N° 111 —◆—

FIG. 3

ESSAI N° 112 - -■- -



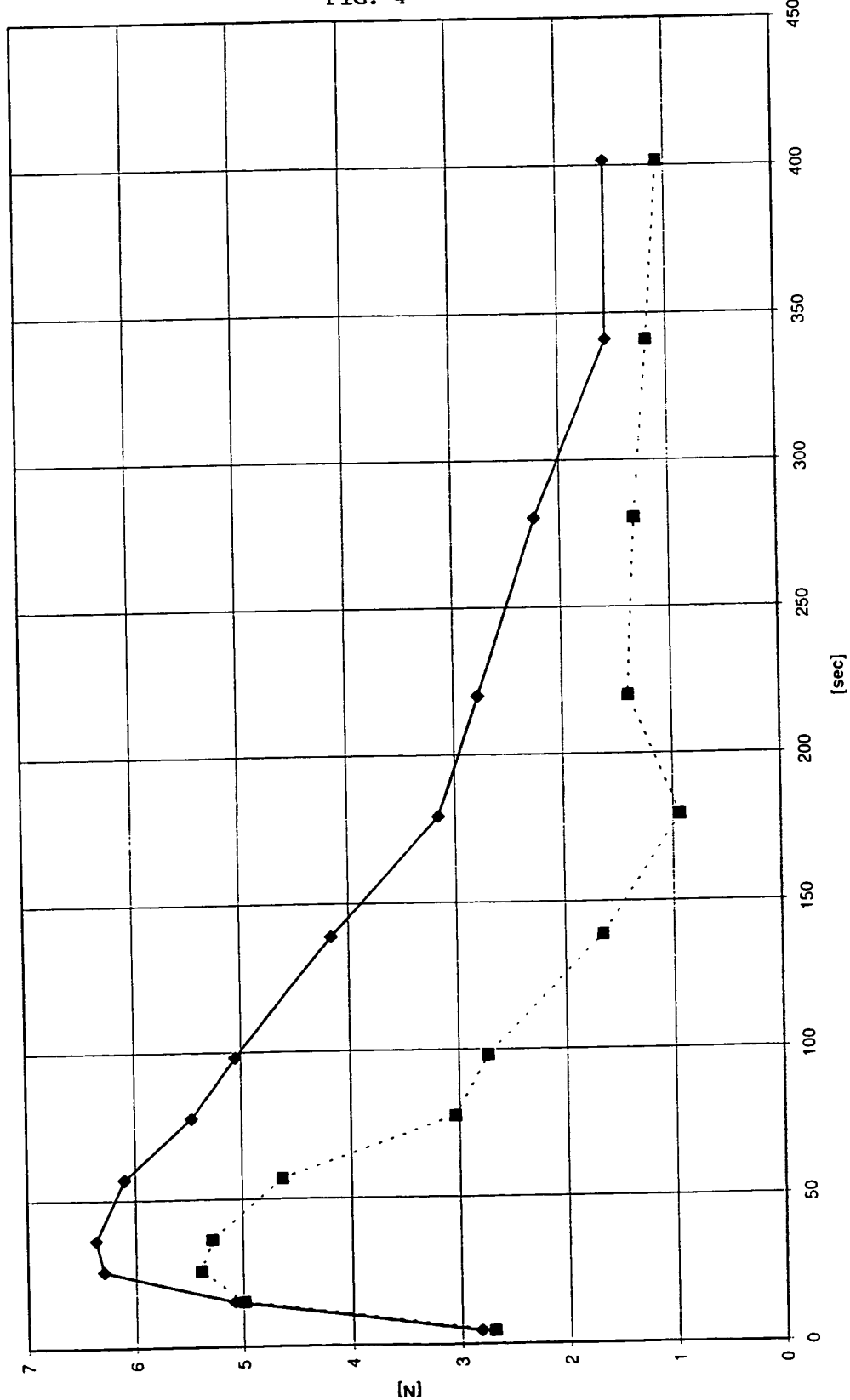


4/5

ESSAI N° 113 —◆—

FIG. 4

ESSAI N° 114 - -■- -





.

.

.

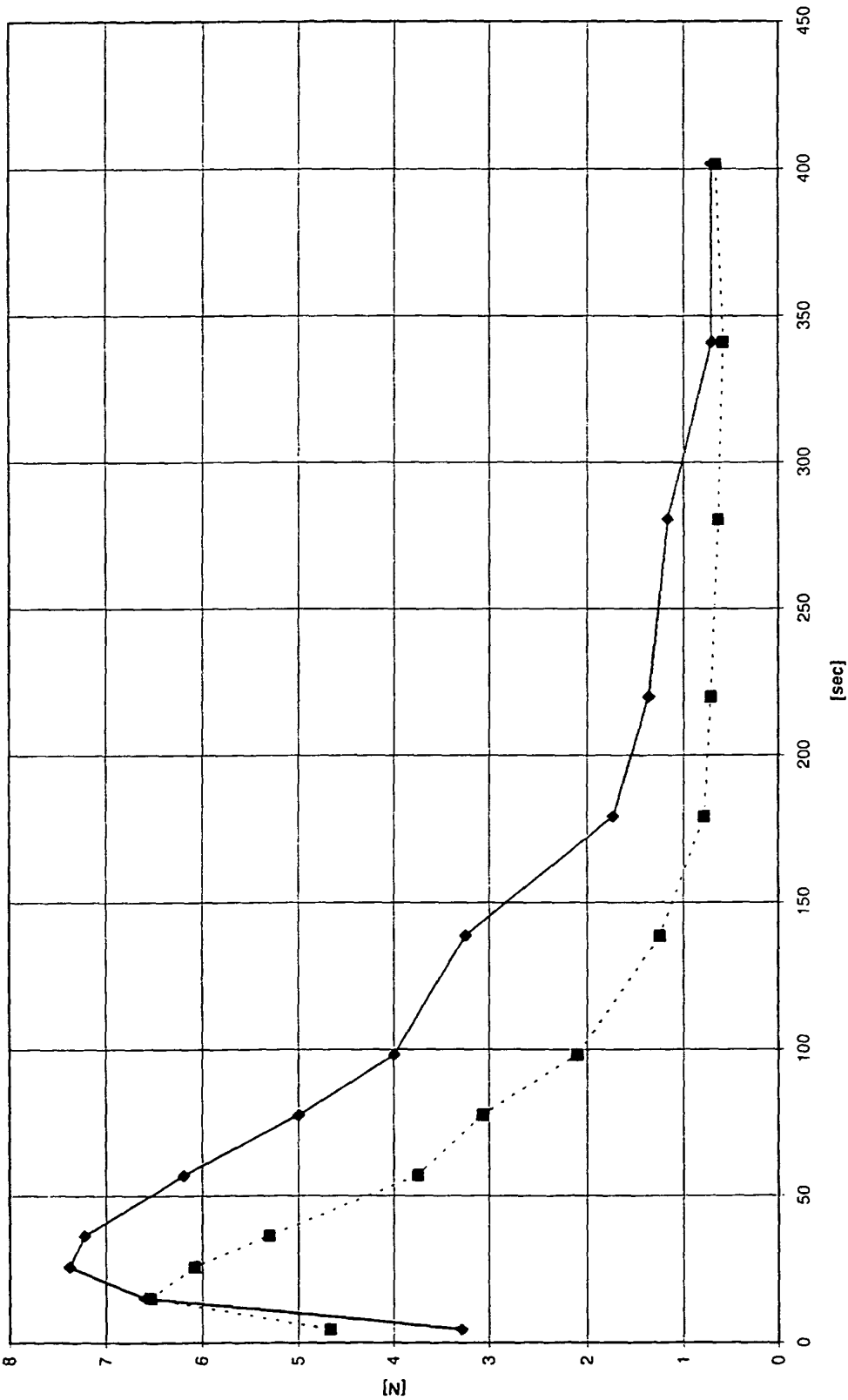
.

5/5

ESSAI N° 115 —◆—

FIG. 5

ESSAI N° 116 -■- -





.

.

.

.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/IB 99/00941

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09D17/00 C09C1/00 D21H19/38 D21H19/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 43 12 463 C (PLUSS STAUFFER AG) 28 July 1994 (1994-07-28)  claims 1,13-25 page 3, line 5 - line 31 page 4, line 44 - line 68 page 8, line 35 - line 53 ---	1,2,5, 7-12,15, 29
X	EP 0 332 102 A (PLUSS STAUFFER AG) 13 September 1989 (1989-09-13)  claims 1,20,21,23-29 page 6, line 8 - line 42 page 8, line 1 - line 33 ---  -/--	1,4,5, 7-12,15, 29

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 August 1999

Date of mailing of the international search report

06/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Miller, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/IB 99/00941

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation or document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 526 061 A (RUSKEALAN MARMORI OY) 4 November 1983 (1983-11-04) cited in the application claims 1-3 ---	1
A	FR 2 413 448 A (HOECHST AG) 27 July 1979 (1979-07-27) claims 1-12 ---	1
A	EP 0 507 362 A (LUZENAC TALC SA) 7 October 1992 (1992-10-07) claims 1-20 -----	1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/IB 99/00941

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members	Publication date
DE 4312463 C	28-07-1994	AT 160191 T DE 59404563 D EP 0625611 A NO 941338 A US 5605568 A	15-11-1997 18-12-1997 23-11-1994 17-10-1994 25-02-1997
EP 0332102 A	13-09-1989	AT 111142 T AU 615520 B AU 3102189 A DE 3907142 A DE 58908295 D ES 2063773 T FI 891051 A, B, JP 2006560 A JP 7091487 B US 5120365 A	15-09-1994 03-10-1991 07-09-1989 21-09-1989 13-10-1994 16-01-1995 08-09-1989 10-01-1990 04-10-1995 09-06-1992
FR 2526061 A	04-11-1983	FI 64674 B AT 379623 B AT 155183 A DE 3312778 A IT 1159571 B	31-08-1983 10-02-1986 15-06-1985 03-11-1983 04-03-1987
FR 2413448 A	27-07-1979	DE 2759203 A AU 519533 B AU 4285378 A BE 873274 A BR 7808555 A CA 1115873 A CH 638557 A DK 586578 A FI 784012 A, B, GB 2013700 A, B IN 150629 A IT 1102796 B JP 1448833 C JP 54097629 A JP 62056190 B NL 7812676 A, B, PT 68998 A SE 7813394 A US 4219365 A	12-07-1979 10-12-1981 05-07-1979 02-07-1979 28-08-1979 05-01-1982 30-09-1983 01-07-1979 01-07-1979 15-08-1979 20-11-1982 07-10-1985 11-07-1988 01-08-1979 24-11-1987 03-07-1979 01-01-1979 01-07-1979 26-08-1980
EP 0507362 A	07-10-1992	FR 2674515 A CA 2060998 A JP 6171923 A US 5401482 A US 5229094 A	02-10-1992 30-09-1992 21-06-1994 28-03-1995 20-07-1993



,

,

,

,

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den e Internationale No

PCT/IB 99/00941

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C09D17/00 C09C1/00 D21H19/38 D21H19/58

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 C09D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 43 12 463 C (PLUSS STAUFFER AG) 28 juillet 1994 (1994-07-28)  revendications 1,13-25 page 3, ligne 5 - ligne 31 page 4, ligne 44 - ligne 68 page 8, ligne 35 - ligne 53 ---	1,2,5, 7-12,15, 29
X	EP 0 332 102 A (PLUSS STAUFFER AG) 13 septembre 1989 (1989-09-13)  revendications 1,20,21,23-29 page 6, ligne 8 - ligne 42 page 8, ligne 1 - ligne 33 ---  -/--	1,4,5, 7-12,15, 29



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 août 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/09/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Miller, A

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De l'  le internationale No

PCT/IB 99/00941

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 526 061 A (RUSKEALAN MARMORI OY) 4 novembre 1983 (1983-11-04) cité dans la demande revendications 1-3 ---	1
A	FR 2 413 448 A (HOECHST AG) 27 juillet 1979 (1979-07-27) revendications 1-12 ---	1
A	EP 0 507 362 A (LUZENAC TALC SA) 7 octobre 1992 (1992-10-07) revendications 1-20 -----	1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der e Internationale No

PCT/IB 99/00941

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets(s)	Date de publication
DE 4312463 C	28-07-1994	AT 160191 T	15-11-1997
		DE 59404563 D	18-12-1997
		EP 0625611 A	23-11-1994
		NO 941338 A	17-10-1994
		US 5605568 A	25-02-1997
EP 0332102 A	13-09-1989	AT 111142 T	15-09-1994
		AU 615520 B	03-10-1991
		AU 3102189 A	07-09-1989
		DE 3907142 A	21-09-1989
		DE 58908295 D	13-10-1994
		ES 2063773 T	16-01-1995
		FI 891051 A, B,	08-09-1989
		JP 2006560 A	10-01-1990
		JP 7091487 B	04-10-1995
		US 5120365 A	09-06-1992
FR 2526061 A	04-11-1983	FI 64674 B	31-08-1983
		AT 379623 B	10-02-1986
		AT 155183 A	15-06-1985
		DE 3312778 A	03-11-1983
		IT 1159571 B	04-03-1987
FR 2413448 A	27-07-1979	DE 2759203 A	12-07-1979
		AU 519533 B	10-12-1981
		AU 4285378 A	05-07-1979
		BE 873274 A	02-07-1979
		BR 7808555 A	28-08-1979
		CA 1115873 A	05-01-1982
		CH 638557 A	30-09-1983
		DK 586578 A	01-07-1979
		FI 784012 A, B,	01-07-1979
		GB 2013700 A, B	15-08-1979
		IN 150629 A	20-11-1982
		IT 1102796 B	07-10-1985
		JP 1448833 C	11-07-1988
		JP 54097629 A	01-08-1979
		JP 62056190 B	24-11-1987
		NL 7812676 A, B,	03-07-1979
		PT 68998 A	01-01-1979
		SE 7813394 A	01-07-1979
		US 4219365 A	26-08-1980
EP 0507362 A	07-10-1992	FR 2674515 A	02-10-1992
		CA 2060998 A	30-09-1992
		JP 6171923 A	21-06-1994
		US 5401482 A	28-03-1995
		US 5229094 A	20-07-1993



7

7

7

7